

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR  
ALEXANDRE GIGUÈRE

TRANSITIONS DE PHASE MAGNÉTIQUES DU PREMIER ORDRE,  
MÉTAMAGNÉTISME ET EFFET MAGNÉTOCALORIQUE  
DANS DES ALLIAGES INTERMÉTALLIQUES CHOISIS.

NOVEMBRE 1998

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.



## Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'égard de mon Directeur de mémoire, le Docteur Richard Chahine, professeur au Département de Génie électrique de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour les précieux conseils qui m'ont guidé et soutenu tout au long de ce travail.

Je désire remercier le directeur de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH), le Docteur Tapan K. Bose, aussi professeur au Département de Physique. Son dévouement total, sa vision de l'avenir et son enthousiasme ont permis de créer une équipe de chercheur dont j'ai eu la chance de faire partie.

J'exprime ma profonde reconnaissance à l'égard de ma codirectrice le Docteur Maria Földeàki, associée de recherche à l'IRH pour sa compréhension et les connaissances qu'elle a su me transmettre. D'une compétence incontestable dans le domaine de recherche de ce travail, c'est avec une très grande fierté que je désire souligner cette collaboration.

Je remercie le Docteur Ravi B. Gopal, Associé de recherche à l'IRH de m'avoir initié aux instruments expérimentaux et de ses conseils judicieux.

Mes sincères remerciements à tous les membres de l'IRH pour leur patience et leur amabilité qu'ils m'ont apportés.

Je remercie les Professeurs du Département de Physique pour l'enseignement qu'ils m'ont prodigué tout au long de mes études à l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Finalement, j'exprime toute ma gratitude à ma mère pour son soutien inestimable et de m'avoir transmis ce désir de la connaissance.

## Résumé

Afin de permettre à la réfrigération magnétique d'obtenir des bilans énergétiques adéquats pour l'usage commercial, la découverte de matériaux démontrant des effets magnétocaloriques (EMC) géants est essentielle. Les matériaux avec des transitions de phases magnétiques complexes sont ceux ayant les plus grandes chances de démontrer un EMC géant. Le Fe-Rh affiche l'un des meilleurs EMC jusqu'à présent. Ce système possède une transition relativement complexe de type antiferromagnétique-ferromagnétique. Les matériaux intermétalliques  $TR MT_2$  ( $TR = Dy, Er, Gd, Ho$  et  $MT = Co, Al$  et  $Ni$ ) sont reconnus pour leurs grandes variations de la résistivité près de leur point de transition de phases magnétiques, un phénomène observé dans le Fe-Rh également. L'espoir de trouver des matériaux avec EMC géant est fondé sur l'hypothèse que ce phénomène soit accompagné d'une grande variation d'entropie magnétique.

Les premiers matériaux étudiés sont le  $DyCo_2$ ,  $ErCo_2$ ,  $HoCo_2$ , qui démontrent une transition de phase magnétique du premier ordre entre les états paramagnétique (P) et ferromagnétique (F) accompagnée par une transition métamagnétique. Par la suite, nous avons abordé l'étude du  $GdNi_2$  et du  $DyAl_2$  qui présentent des transitions de phases du second ordre (de l'état P à l'état F). De nouveaux matériaux tels que le  $Fe_2(Hf_{0.83}Ta_{0.17})_{1.01}$  et le  $Gd_5Si_2Ge_2$ , qui ont fait l'objet de sérieux espoirs en vue de trouver un EMC géant, ont aussi été étudiés.

Les mesures de susceptibilité, de courbes d'aimantation ( $M$  vs  $H$ ), et de variation adiabatique de la température (mesures directes) ont été effectuées sur tous les matériaux. Ainsi, il a été possible de calculer la variation d'entropie magnétique ( $\Delta S_{Mag}$ ), de comparer les méthodes de calculs de l'EMC ( $\Delta T_{ad}$ ) et de vérifier la validité de l'utilisation de la relation de Maxwell pour les transitions complexes étudiées lors de ce travail.

L'évaluation de la variation d'entropie magnétique par la relation de Maxwell doit être faite de façon très prudente. La variation de la magnétisation  $M$  macroscopique (mesurée en fonction du champ et de la température) permet de calculer le  $\Delta S_{Mag}$  si  $M$  représente bien le paramètre d'ordre et qu'elle est une fonction continue du champ magnétique et/ou de la température. Ces conditions ne sont pas satisfaites pour une transition métamagnétique. L'évaluation du  $\Delta S_{Mag}$  par la relation de Maxwell lorsque  $M$  démontre des discontinuités selon  $H$  et  $T$  implique des artefacts puisque l'on peut interpréter des variations d'entropies géantes qui en fait ne le sont pas du tout par vérification ( $\Delta T_{ad}$  mesurés de façon directe).

Les systèmes  $TRCo_2$  offrent des EMC ( $\Delta T_{ad}^{dir}$ ) de l'ordre de 10 K ( $TR = Er$ ) situé à 31 K, 7 K ( $TR = Ho$ ) situé à 75 K et 6 K ( $TR = Dy$ ) situé à 135 K pour une variation de champ magnétique de 7 Tesla. Les matériaux  $Fe_2(Hf_{0.83}Ta_{0.17})_{1.01}$  et le  $Gd_5Si_2Ge_2$  possèdent des  $\Delta T_{ad}^{dir}$  de 3,5 K à 195 K et 10 K à 275 K respectivement.

## TABLE DES MATIÈRES

	PAGE
REMERCIEMENTS.....	iii
RÉSUMÉ .....	iv
TABLE DES MATIÈRES .....	v
LISTE DES FIGURES .....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
NOMENCLATURE DES SYMBOLES.....	xiii
INTRODUCTION .....	1

### CHAPITRE I: THÉORIE

I. 1 Concepts du magnétisme dans les matériaux. ....	3
I. 1. 1 Modèle du magnétisme des moments localisés .....	5
I. 1. 2 Modèle du magnétisme des électrons libres .....	10
I. 2 Relations thermodynamiques et l'effet magnétocalorique.....	16
I. 3 Transitions de phases magnétiques.....	21
I. 3. 1 Transition de phase du second ordre (TPSO) .....	22
I. 3. 2 Transition de phase du premier ordre (TPPO).....	28
I. 4 Transition métamagnétique .....	31

### CHAPITRE II: LES OBJECTIFS DU TRAVAIL ET RÉSUMÉ DE LA LITTÉRATURE.

II. 1 Objectifs du travail.....	35
II. 2 Résumé de la littérature.....	36
II. 2. 1 Transitions de phases "ferromagnétique $\Rightarrow$ paramagnétique" (TRCo <sub>2</sub> )...	36
II. 2. 2 Transitions de phases "ferromagnétique $\Rightarrow$ antiferromagnétique".....	39
II. 3 Justification des matériaux choisis pour l'étude de l'EMC.....	41

### CHAPITRE III: PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

III. 1 Fabrications et contrôle de qualité des échantillons. ....	42
III. 1. 1 Calcul de masse des composantes pour les intermétalliques. ....	42
III. 1. 2 Technique de fusion par four à arc électrique. ....	43
III. 1. 3 Spectres de diffraction des rayons X. ....	46
III. 1. 4 Contrôle de qualité des structures par diffraction des rayons X. ....	47
III. 2 Mesures expérimentales. ....	48
III. 2. 1 Mesure magnétique avec le magnétomètre SQUID. ....	48
III. 2. 2 Mesure magnétothermique avec le magnétomètre PPMS. ....	49
III. 2. 3 Mesures permettant d'obtenir le $\Delta T_{ad}$ . ....	50
III. 3 Méthodes numériques. ....	52

### CHAPITRE IV: RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

IV. 1 Comportements de la susceptibilité des systèmes TRMT <sub>2</sub> . ....	54
IV. 1. 1 Susceptibilité du DyCo <sub>2</sub> . ....	55
IV. 1. 2 Susceptibilité du HoCo <sub>2</sub> . ....	57
IV. 1. 3 Susceptibilité du ErCo <sub>2</sub> . ....	58
IV. 1. 4 Susceptibilité des systèmes TR( Al ou Ni ) <sub>2</sub> . ....	60
IV. 2 Variations d'entropie magnétique calculées ( $\Delta S_{Mag}$ ). ....	61
IV. 2. 1 Variation de l'entropie magnétique pour le GdNi <sub>2</sub> , DyAl <sub>2</sub> et DyNi <sub>2</sub> . ....	62
IV. 2. 2 Variation de l'entropie magnétique des systèmes TRCo <sub>2</sub> . ....	67
IV. 2. 3 Variation de l'entropie magnétique de l'alliage Fe <sub>2</sub> (Hf <sub>0.83</sub> Ta <sub>0.17</sub> ) <sub>1.01</sub> . ....	69
IV. 3 Variations adiabatiques de la température ( $\Delta T_{ad}^{dir}$ ). ....	71
IV. 3. 1 Variation adiabatique de la température du gadolinium (Gd). ....	71
IV. 3. 2 Variation adiabatique de la température des alliages GdNi <sub>2</sub> et DyAl <sub>2</sub> . ..	72
IV. 3. 3 Variation adiabatique de la température des systèmes TRCo <sub>2</sub> . ....	73
IV. 3. 4 Variation adiabatique de la température de l'alliage Fe <sub>2</sub> (Hf <sub>0.83</sub> Ta <sub>0.17</sub> ) <sub>1.01</sub> . ....	76

IV. 4 Résultats magnétocaloriques de l'intermétallique $\text{ErCo}_2$ .....	79
IV. 4. 1 Courbes de la chaleur spécifique. ....	79
IV. 4. 2 Courbes de l'entropie totale $S(T,H)$ et $\Delta S_{\text{Mag}}(T,H)$ .....	80
IV. 4. 3 Variation adiabatique de la température ( $\Delta T_{\text{ad}}$ ). ....	85
IV. 5 Résultats magnétocaloriques du système $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ .....	88
IV. 5. 1 Courbes de la magnétisation en fonction de la température. ....	89
IV. 5. 2 Courbes de la magnétisation en fonction du champ. ....	90
IV. 5. 3 Courbes de la variation d'entropie magnétique.....	91
IV. 5. 4 Courbes de la variation adiabatique de la température ( $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$ ). ....	92
IV. 5. 5 Discussion des propriétés magnétocaloriques du $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ .....	93

## CONCLUSION

.....	95
-------	----

## BIBLIOGRAPHIE

.....	97
-------	----

<b>ANNEXE I</b> Graphes des spectres de diffraction des rayons X pour les matériaux fabriqués.....	101
---	-----

<b>ANNEXE II</b> Publication publiée dans la revue scientifique <i>Physical Review B</i> s'intitulant : <i>Magnetic properties of Dy-Zr nanocomposites</i> .....	105
---	-----



## LISTE DES FIGURES

FIGURE	PAGE
I. 1 Structure hélicoïdale des moments magnétiques.....	8
I. 2 Comportement de la magnétisation en fonction de la température et du champ pour le Dy. Pour un champ nul, l'état hélicoïdal est présent entre les températures 85 K et 178,5 K. ....	8
I. 3 Densité d'état des électrons libre en fonction de l'énergie. ....	11
I. 4 Paramagnétisme de Pauli à 0 K. L'occupation des niveaux d'énergie par les électrons libres s'ajuste de façon à rendre les énergies égales au niveau de Fermi [31]. ....	12
I. 5 Schéma représentant le ferromagnétisme dans la théorie des électrons libres. ....	14
I. 6 Exemple typique du déséquilibre dans les bandes d'énergie (produit par interaction d'échange) expliquant les fractions de magnétons de Bohr par atome observées pour le cobalt ( $1,6 \mu_B$ / par atome) par exemple. ....	15
I. 7 Courbes typiques pour le graphe $H/M$ vs $M^2$ pour un matériau ferromagnétique à (A) $T > T_C$ , (B) $T = T_C$ et (C) $T < T_C$ . ....	26
I. 8 Variations typiques des paramètres physiques à la température de transition de phase magnétique du premier ordre. ....	30
I. 9 Schéma des comportements typiques de la magnétisation pour une transition métamagnétique. ....	32
III. 1 Schéma du four à arc électrique. ....	44
III. 2 Photographie du four à arc électrique. ....	45
III. 3 Photographie du diffractomètre à rayons X. ....	46
III. 4 Schéma des figures des spectres de diffraction des rayons X ( Annexe I ). ....	47
III. 5 Schéma typique d'un graphe de l'entropie en fonction de la température pour un système démontrant l'EMC. ....	49

FIGURE	PAGE
IV. 1.1 Comportement de la susceptibilité du $\text{DyCo}_2$ selon un champ magnétique de 0,01 T (a) et 1 T (b) pour un refroidissement FC(●)/ZFC(○).....	55
IV. 1.2 Comportement de la susceptibilité du $\text{HoCo}_2$ selon un champ magnétique de 0,01 T pour un refroidissement FC(●) / ZFC(○).....	57
IV. 1.3 Comportement de la susceptibilité de $\text{ErCo}_2$ selon plusieurs champs magnétiques pour un refroidissement FC(●)/ZFC(○).....	58
IV. 1.4 Comportement de la susceptibilité des alliages $\text{TRNi}_2$ selon un champ magnétique de 0.01 T pour les processus ZFC/FC.....	60
IV. 2.1 Variation de l'entropie magnétique selon une variation du champ magnétique de 2, 5 et 7 Tesla pour le $\text{DyAl}_2$ . La figure (b) montre des courbes obtenues par Hashimoto [10] et Pecharsky [11]. ....	62
IV. 2.2 Variation de l'entropie magnétique selon une variation du champ magnétique de 2, 5 et 7 Tesla pour le $\text{DyNi}_2$ (a) et le $\text{GdNi}_2$ (b).....	63
IV. 2.3 Graphique de $M^2$ vs $H/M$ pour le $\text{DyNi}_2$ (a) et le $\text{GdNi}_2$ (b). ....	64
IV. 2.4. Graphique de la courbe de $C_{p,H=0}$ en (a) J/mole K [67] et en (b) J/kgK pour le $\text{GdNi}_2$ . La valeur du $\Delta C_{p,H=0}$ à la transition est de 55 J/kgK.....	65
IV. 2.5 Régressions des sections linéaires des courbes de la figure IV.2.3. Les isothermes ayant des températures de 50 K à 80 K. ....	66
IV. 2.6 Variation de l'entropie magnétique selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour le $\text{DyCo}_2$ (a) et $\text{HoCo}_2$ (b). Les points X représente le $\Delta S_M$ calculé selon des courbes d'aimantation avec des écarts de température de 2,5 K. ....	67
IV. 2.7 Variation de l'entropie magnétique selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour le $\text{ErCo}_2$ (A) et le $\text{ErCo}_2$ (B). ....	68
IV. 2.8 Variation de l'entropie magnétique selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour des courbes d'aimantation mesurées avec des champs croissants (a) et décroissants (b) du $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ .....	69

IV. 2.9	Courbes d'aimantation et de désaimantation aux températures de 192.5 K, 195 K, 197 K, 200 K, 210 K, 220 K, 230 K et 240 K pour le $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ .....	70
IV. 3.1	Comportement du $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$ pour le Gd selon différentes valeurs de $\Delta H$ Brown [4], Benford & Brown [5], Gschneidner & Pecharsky [27].....	71
IV. 3.2	Variation adiabatique de la température selon une variation de champ magnétique de 2, 5 et 7 Tesla pour le $\text{DyAl}_2$ (a) et le $\text{GdNi}_2$ (b). Les symboles triangulaires sont des données obtenues par AMES [11] et calculées des courbes de chaleurs spécifiques.....	72
IV. 3.3	Variation adiabatique de la température selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour le $\text{DyCo}_2$ (a) et le $\text{HoCo}_2$ (b).....	73
IV. 3.4	Variation adiabatique de la température selon une variation de champ magnétique de 7 Tesla pour le $\text{DyCo}_2$ (a) et le $\text{HoCo}_2$ (b). Les points ouverts représentent le $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$ pour un $\Delta H$ de 7 Tesla.....	74
IV. 3.5	Comparaison du $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$ pour l'alliage $\text{HoCo}_2$ . Les points de forme carrée proviennent de Nikitin [38]. .....	75
IV. 3.6	Variation adiabatique de la température selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour le $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ .....	76
IV. 3.7	Variation de la magnétisation en fonction de la température pour des champs magnétiques constants de 0,01 (●) et 1 (○) Tesla pour le $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ .....	77
IV. 4.1	Courbes de chaleurs spécifiques pour le $\text{ErCo}_2$ . Les mesures ont été effectuées à champ nul et pour des champs magnétiques de 7 et 14 T.....	79
IV. 4.2	Courbes d'entropie totale calculées selon les courbes de chaleur spécifique du $\text{ErCo}_2$ .....	80
IV. 4.3	Courbes de variation d'entropie totale calculées selon les courbes de chaleur spécifique pour le $\text{ErCo}_2$ . .....	81
IV. 4.4	Comparaison des courbes d'entropie pour le $\text{ErCo}_2$ obtenues de la chaleur spécifique et par les courbes d'aimantation. La variation du champ appliqué est de 7 Tesla pour les trois courbes. ....	82

IV. 4.5	Courbes d'aimantation pour le $\text{ErCo}_2$ à différentes températures et phases magnétiques. $T < 33 \text{ K}$ ; ferrimagnétisme • $33\text{K} < T < 43 \text{ K}$ ; métamagnétisme et ferromagnétisme • $T > 43 \text{ K}$ ; échange entre métamagnétique/paramagnétique. 20K (○), 30K (▲), 32,5K (■), 35K (◆), 37,5K (▼), 40K (◇), 42,5K (●) et 55K (Δ).....	82
IV. 4.6	Courbes d'aimantation transformées selon la théorie de Landau pour le $\text{ErCo}_2$ . Noter le changement de courbure à la transition de phase du second ordre ( $\cong 40\text{K}$ ). 20K (○), 30K (▲), 32,5K (■), 35K (◆), 37,5K (▼), 40K (◇) et 42,5K (●) .....	84
IV. 4.7	Comparaison des courbes de variation adiabatique de la température obtenues par différentes méthodes de calculs et mesures directes pour le $\text{ErCo}_2$ .....	85
IV. 4.8	Variation adiabatique de la température mesurée directement selon une variation de champ magnétique de 2, 5 et 7 Tesla pour le $\text{ErCo}_2$ .....	87
IV. 5.1	Variation de la magnétisation en fonction de la température selon des champs magnétique de 0,01 et 1 Tesla pour le $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ . ....	89
IV. 5.2	Courbes de magnétisation $M$ vs $H$ du $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ pour des températures autour de la transition. Les flèches indiquent la direction de l'intensité du champ magnétique appliqué. Les courbes ont été mesurées aux températures; 272,5 K, 277,5 K, 285 K, 287,5 K, 292,5 K, 297,5 K, 307,5 K et 310 K.....	90
IV. 5.3	Variation de l'entropie magnétique du $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ selon une variation de champ magnétique de 2, 5 et 7 Tesla pour une augmentation (a) ou une diminution (b) du champ appliqué.....	91
IV. 5.4	Variations adiabatiques de la température du $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ pour (a) ce travail et (b) selon réf. [59].....	92

## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU	PAGE
I. 1	Résumé des différents états magnétiques dans les solides. .... 9
I. 2	Signes des coefficients des paramètres thermodynamiques. .... 24
III. 1	Tableau des densités, points de fusion, résistivité et des chaleurs latentes de fusion des composantes utilisées pour la fabrication des intermétalliques..... 43
IV. 1.1	Moments atomiques effectifs théoriques, moments atomiques des atomes de terres rares et le paramètre expérimental de Weiss des matériaux étudiés TR $MT_2$ ..... 54
IV. 4.1	Évaluation des maxima et des températures du $\Delta T_{ad}$ pour le $ErCo_2$ . .... 86

## NOMENCLATURE DES SYMBOLES

EMC	Effet magnétocalorique
MT	Métaux de transition
TR	Terres rares (Lanthanides)
TPPO	Transition de phase magnétique du premier ordre
TPSO	Transition de phase magnétique du second ordre
C	Constante de Curie
$C_{P,H}$	Chaleur spécifique à champ magnétique et pression constants
$\Delta T_{ad}$	Variation adiabatique de la température
$\Delta T_{ad}^{dir}$	Variation adiabatique de la température mesurée directement
$\Delta S_{Tot}$	Variation isotherme de l'entropie totale du matériau
$\Delta S_{Mag}$	Variation isotherme de l'entropie magnétique
$\Delta S_{Rés}$	Variation isotherme de l'entropie du réseau
$\Delta S_{Ele}$	Variation isotherme de l'entropie électronique
M	Magnétisation
$M_S$	Magnétisation spontanée
$M_i$	Magnétisation réelle causée par un champ magnétique
T	Température absolue
H	Champ magnétique appliqué
$T_C$	Température de Curie
$T_0$	Température de transition du premier ordre
k	Constante de Boltzmann
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\mu_{eff}$	Moment magnétique effectif
$\mu_0$	Permittivité du vide
$\chi$	Susceptibilité magnétique
$\Phi(P,T,\eta)$	Potentiel thermodynamique
$\eta$	Paramètre d'ordre

## INTRODUCTION

L'effet magnétocalorique (EMC) est un phénomène démontré par les systèmes magnétiques. Il est provoqué par un changement de phases magnétiques qui se produit lors de l'application d'un champ magnétique. Les quantités représentant l'EMC sont la variation isotherme d'entropie magnétique ( $\Delta S_{\text{Mag}}$ ) et la variation adiabatique de la température ( $\Delta T_{\text{ad}}$ ). On néglige les effets de la pression en considérant tous les processus isobares.

Un champ magnétique appliqué sur un matériau magnétique exerce une force d'alignement sur les moments magnétiques (spins). Le changement de la configuration des spins génère ainsi à une variation d'entropie magnétique.

Ce phénomène a été étudié pour la première fois par Weiss et Piccard en 1918 pour un échantillon de nickel près du point de Curie [1]. Par la suite, Debye et Giauque [2-3] (1927) ont prédit l'obtention de températures inférieures à 1 K par démagnétisation adiabatique d'un sel paramagnétique. Dès 1933, Giauque a réussi à produire cet effet en ayant effectivement obtenu des températures inférieures à 1 K.

Jusqu'à récemment, la démagnétisation adiabatique a été exploitée seulement à très basses températures ( $< 10$  K). Les applications à plus hautes températures ont débuté il y a une vingtaine d'années seulement, lorsque Brown [4] a rapporté un effet de refroidissement adiabatique non négligeable au voisinage de la température ambiante.

Depuis la publication de l'article de Brown en 1976, plusieurs laboratoires se sont intéressés à l'EMC. Jusqu'à ce jour, le gadolinium (Gd) offre le plus grand effet ( $\cong 12$  K pour 5 Tesla et  $\cong 14$  K pour 7 Tesla) à la température de 293 K [4-5].

L'EMC est non négligeable sur une très courte plage de température autour de la transition de phase magnétique. Si l'on désire exploiter l'EMC sur une large plage de température, il faut utiliser une série de matériaux avec des températures de transition variées.

Le problème majeur des montages exploitant l'EMC, incluant celui de Brown, est l'utilisation d'électro-aimants non conventionnels ou d'aimants supraconducteurs produisant les forts champs magnétiques jusqu'à 7 ou 10 Tesla.

Pour obtenir des bilans énergétiques convenables avec des électroaimants (3-4 Tesla) ou des aimants permanents ( $\approx 1$ -2 Tesla), les matériaux devraient posséder des effets magnétocaloriques géants, i.e. beaucoup plus élevés que l'EMC de matériaux

connus. En vue de trouver de plus grands effets, les propriétés magnétocaloriques des matériaux prometteurs ou récemment développés doivent être étudiées.

Les matériaux étudiés jusqu'à maintenant démontrent des transitions de phases du second ordre (TPSO) [6-12]. Ces derniers offrent de bons EMC mais ne surpassent pas celui du Gd, qui est l'un des matériaux les plus étudiés pour l'EMC. Le Gd affiche une transition du second ordre de l'état ferromagnétique (F) à paramagnétique (P) [27].

L'étude de l'EMC lors d'une transition de phase magnétique du premier ordre (TPPO) semble prometteuse en vue de trouver des effets géants. Les systèmes  $\text{TRCo}_2$  (TR = Er, Dy, Ho) sont des matériaux idéaux pour l'étude de l'EMC lors d'une TPPO. La transition s'effectue entre la phase F, aux basses températures et la phase P, aux températures plus élevées [15-26] en impliquant des phases intermédiaires.

L'évaluation de l'EMC ( $\Delta S_{\text{Mag}}$  et  $\Delta T_{\text{ad}}$ ) lors d'une TPSO semble justifiée par des calculs découlant de la relation de Maxwell [6,9]. Par contre, ces équations ne sont pas toujours adéquates pour le calcul du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  lors d'une TPPO.

L'objectif de cette étude est de faire le point sur les méthodes d'évaluation de l'EMC lors de TPPO et de caractériser expérimentalement l'EMC des matériaux démontrant des transitions de phases magnétiques plus ou moins complexes. Il sera montré que les conditions d'utilisation de la relation de Maxwell ne sont plus valides pour la TPPO car les transitions de phases sont provoquées par des champs critiques qui provoquent des discontinuités de la magnétisation mesurée (la magnétisation est aussi une fonction discontinue de la température).

Ce mémoire comprend cinq chapitres. Nous présentons en premier lieu les théories magnétiques et thermodynamiques pertinentes dans le Chapitre I. Par la suite, les objectifs de ce travail sont définies dans le Chapitre II en relation avec la littérature pour chacun des matériaux choisis. Le Chapitre III résume les procédures expérimentales et numériques tout en donnant de brèves descriptions des appareils de mesures. Les résultats expérimentaux, les discussions et la comparaison avec la littérature sont exposés dans le Chapitre IV. Pour terminer, le Chapitre V présente les conclusions sur les hypothèses posées lors de la description des objectifs et souligne les plus importants résultats.

L'étude de l'EMC lors des transitions de phases nous a permis d'étendre nos connaissances à d'autres types de matériaux tel que le matériau nanocomposite Dy-Zr. Ce dernier a fait l'objet d'une publication s'intitulant *Magnetic properties of Dy-Zr nanocomposites*. L'Annexe II présente ce travail qui a été accepté au mois d'août 1998 par la revue scientifique *Physical Review B*.



## CHAPITRE I

### THÉORIE

#### I. 1 Concepts du magnétisme dans les matériaux.

L'outil nécessaire à l'étude du magnétisme dans les matériaux est le dipôle magnétique  $\vec{\mu}$ . Ce dernier possède une magnitude et une direction dans l'espace. La théorie atomique du magnétisme a montré que le moment magnétique provient de deux sources: le mouvement des électrons autour du noyau atomique (quantité de mouvement angulaire orbitale) et le mouvement des électrons sur eux-mêmes (quantité de mouvement angulaire de spin). Cette image est classique, mais fort utile pour la compréhension des notions de base. Le noyau possède lui aussi un moment magnétique mais il est habituellement négligeable par rapport à la contribution électronique. Le magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) est le moment magnétique d'un seul électron par l'effet de la quantité de mouvement angulaire orbital. La valeur de  $\mu_B$  est  $0,927 \times 10^{-20}$  erg/Oe.

Considérons un électron se déplaçant autour du noyau à distance constante  $R$  et à vitesse angulaire  $\omega$ . L'électron effectue  $\omega/2\pi$  tours par secondes. Ce mouvement produit un courant électrique de valeur  $e \omega/2\pi c$  où  $e/c$  est la charge électrique d'un seul électron en emu et  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide. Le moment magnétique produit par ce mouvement circulaire est:

$$\mu = \left( \frac{e\omega}{2\pi c} \right) \pi R^2 = \frac{e\omega R^2}{2c} \quad . \quad (I-1)$$

La quantité de mouvement angulaire ( $p$ ) est donné par  $p = m \omega R^2$  où  $m$  est la masse de l'électron. Selon la théorie quantique, cette quantité a été déterminée comme étant  $p = nh/2\pi$  où  $h$  est la constante de Planck et  $n$  est un entier positif déterminant

l'orbital de l'électron. Le moment magnétique d'un électron se trouvant dans la première orbite de Bohr est

$$\mu = \frac{ep}{2mc} = \frac{eh}{4\pi mc} = \frac{(4.8 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.})(6.6 \times 10^{-27} \text{ erg.sec})}{4\pi(9.11 \times 10^{-20} \text{ g})(3 \times 10^{10} \text{ cm.sec}^{-1})} = 0.927 \times 10^{-20} \frac{\text{erg}}{\text{Oe}} \quad (1-2)$$

Ce calcul est effectué pour un électron et il est relativement simple. Il devient beaucoup plus complexe en présence de plusieurs électrons. Par contre, seulement les électrons des couches non complètes participent au magnétisme. C'est ainsi qu'il est possible de ne considérer que les électrons de la couche 3d (éléments de transitions) ou des électrons de la couches 4f (terres rares) pour décrire les propriétés magnétiques puisque les sous-couches électroniques dont ils font partie ne sont pas complètes. Cependant, les électrons des métaux de transition ne sont pas localisés et la théorie des électrons libres doit être utilisée pour l'interprétation. La théorie des moments magnétiques localisés est adéquate pour expliquer les propriétés magnétiques des métaux de terres rares.

Ces deux théories ne sont que des approximations pour interpréter le ferromagnétisme dans les matériaux. Il n'existe pas de théorie générale pouvant interpréter le comportement magnétique de tous les matériaux. Il s'agit de déterminer les types d'électrons à l'origine du magnétisme et d'utiliser la théorie la plus adéquate pour l'interprétation.

### I. 1. 1 Modèle du magnétisme des moments localisés

Les moments magnétiques possèdent des directions dans l'espace qui sont influencées par: le champ magnétique  $H$ , les interactions entre les moments, le réseau cristallin et l'effet d'agitation thermique de la température. Selon la configuration des moments, le matériau se situe dans un état magnétique donné. Nous allons maintenant faire un bref survol de ces états magnétiques qui sont aussi montrés dans le *Tableau I.1.*

Le *diamagnétisme* affiche une magnétisation négative résultant du mouvement orbital de l'électron. La susceptibilité de ce phénomène est indépendante du champ appliqué et de la température. Toutes les substances montrent ce phénomène mais il est plus évident dans les substances avec les couches électroniques complètes car le paramagnétisme se trouve à être absent.

Le *paramagnétisme* est l'état sans ordre à longue portée où les moments magnétiques n'interagissent pas entre eux. Lorsque la compensation entre le moment magnétique orbital et de spin n'est pas complète, il subsiste un moment permanent démontré par l'atome. L'état paramagnétique est caractérisé par l'orientation aléatoire des moments magnétiques. En absence de champ  $H$ , cet effet aléatoire annule toutes les composantes des moments et ainsi, la magnétisation macroscopique  $M$  est nulle.

Par contre, si un champ  $H$  est appliqué sur l'ensemble des moments, celui-ci tend à les aligner dans sa propre direction. Cet alignement n'est pas parfait puisque l'agitation thermique est en opposition à ce phénomène. Le paramagnétisme est très sensible à la température et la loi de Curie en détermine la dépendance pour un effet du réseau cristallin négligeable.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (I-3)$$

La susceptibilité d'un matériau paramagnétique  $\chi = M/H$  est donc une fonction de  $T^{-1}$  où  $C$  est la constante de Curie du matériau et ne dépend pas du champ magnétique.

L'état *ferromagnétique* est un état où les moments magnétiques sont ordonnés même en l'absence de champ appliqué  $H$ . L'alignement des moments s'effectue à une certaine température critique (température de Curie  $T_C$ ) et donne lieu à la magnétisation spontanée  $M_S$ . Cet alignement est causé par un champ interne nommé champ moléculaire de Weiss (théorie classique) ou par interactions d'échange (théorie quantique). Au zéro absolu, tous les moments sont orientés et l'aimantation spontanée est égale au moment de saturation. Lorsque la température augmente, les spins oscillent autour de leur position d'équilibre et la magnétisation spontanée diminue pour s'annuler à  $T_C$ . Au-dessus de la température  $T_C$ , le matériau démontre un comportement paramagnétique, i.e. que la température (agitation thermique) est assez élevée pour détruire l'ordre.

La loi de Curie-Weiss détermine la dépendance de la susceptibilité en fonction de la température au-dessus de la transition

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \quad (\text{I-4})$$

où  $\Theta$  est une constante ayant les dimensions de la température qui peut représenter la température d'ordre ( $\Theta$  n'est pas toujours égal à la température de transition). Cette loi est aussi valide pour l'état antiferromagnétique décrit plus loin où  $\Theta$  possède un signe négatif.

Si l'alignement des moments magnétiques était instauré dans l'ensemble du matériau, ce dernier devrait montrer une magnétisation macroscopique très grande. Ce n'est pas toujours le cas. *Pourquoi la tige de fer ( $T_C = 770^\circ\text{C}$  ou  $1043\text{ K}$ ) qui est dans l'état ferromagnétique à température ambiante, n'est pas magnétisée ?* Weiss a donné la réponse à cette question dès 1910, en supposant le concept des domaines magnétiques. Aujourd'hui, l'observation microscopique directe confirme que sous la température  $T_C$ , un cristal ferromagnétique est structuré en domaines magnétiques (domaines de polarisation spontanée). Ces domaines sont constitués d'un grand nombre d'atomes mais de très petite dimension à l'échelle macroscopique. Chaque domaine possède une aimantation non nulle dont la direction varie d'un domaine à l'autre. *L'aimantation d'un cristal ferromagnétique (tige de fer) peut être nulle par compensation entre les différents domaines de polarisation spontanée.*

La taille des domaines est une conséquence directe de la minimisation de l'énergie libre totale du cristal. En fait, cette minimisation résulte d'une compétition entre l'énergie d'interaction magnétique dipolaire et l'énergie d'échange. La première diminue lorsque le nombre de domaine augmente et tend à les multiplier. Contrairement, la seconde énergie tend à étendre un domaine unique à l'ensemble du cristal.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, il y a une apparition d'aimantation globale non nulle qui se fait selon deux processus. Les domaines qui présentent une aimantation dans la direction du champ s'agrandissent au détriment des autres (à faibles champs magnétiques). L'aimantation des domaines mal orientés pivote dans la direction du champ (à fortes valeurs de champs).

Lorsque les valeurs de champs  $H$  sont assez fortes pour considérer le matériau comme étant un seul domaine, se déroule alors, le processus de l'aimantation réelle (*paraprocess*) [28] qui augmente la valeur de l'aimantation dans les domaines orientés.

L'*antiferromagnétisme* (AF) est un état ordonné des moments magnétiques mais ces derniers sont orientés antiparallèlement. Pour traiter l'état AF, il est utile de séparer le solide en deux sous-réseaux supportant chacun une orientation de moments magnétiques opposée. Ces deux sous-réseaux présentent des aimantations de valeurs équivalentes mais de directions opposées, ce qui résulte en une magnétisation nulle. La température de transition à laquelle l'état AF change pour l'état paramagnétique est la température de Néel ( $T_N$ ).

L'état AF est un cas particulier de l'état *ferrimagnétique*. Il arrive plus souvent que ces deux sous réseaux possèdent des valeurs d'aimantation différentes et il y a une apparition de magnétisation globale non nulle.

L'*ordre hélicoïdal* est un état ordonné non colinéaire des moments magnétiques. Yoshimori a proposé ce type d'arrangement pour expliquer les propriétés magnétiques du MnO [29]. Un modèle classique d'arrangement hélicoïdal (*figure I.1*) peut minimiser l'énergie pour des interactions convenables. Plusieurs métaux des terres rares, notamment Tb, Dy, et Ho ont une structure magnétique hélicoïdale [30].

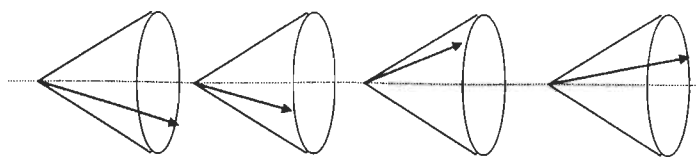


Figure I.1. Structure hélicoïdale des moments magnétiques.

Par exemple, le Dy démontre ce type d'arrangement des moments magnétiques de la température 178,5 K à 85 K à champ nul. Lorsque des champs magnétiques sont appliqués sur le système, il y a une transition abrupte de l'état hélicoïdal  $\Rightarrow$  l'état ferromagnétique à la température critique qui est fonction du champ appliqué comme montrée à la *figure I.2*.

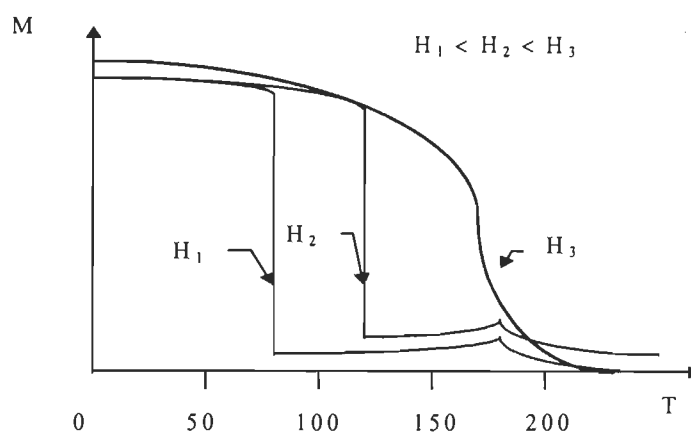
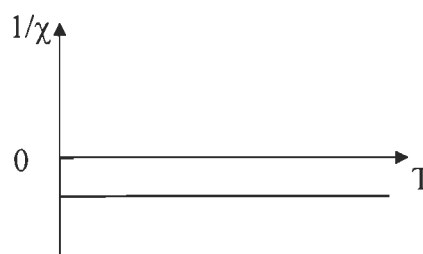
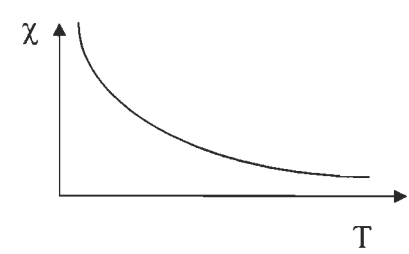
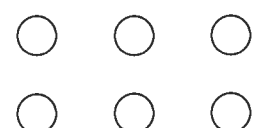
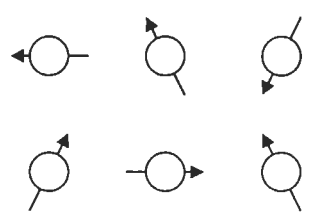
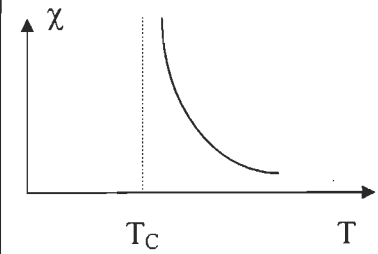
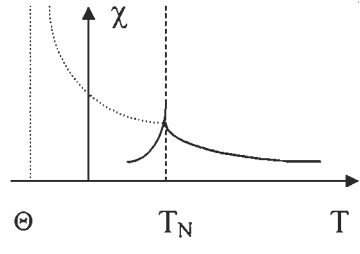
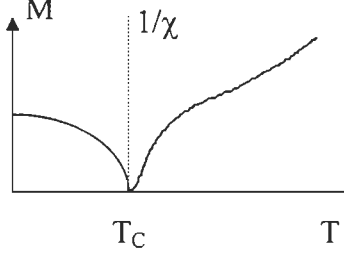
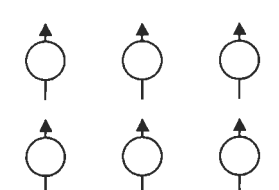
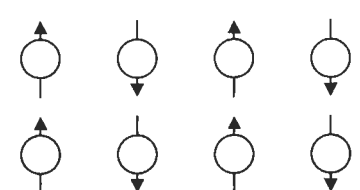
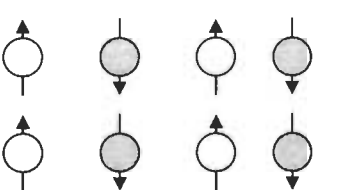


Figure I.2. Comportement de la magnétisation en fonction de la température et du champ pour le Dy. Pour un champ nul, l'état hélicoïdal est présent entre les températures 85 K et 178,5 K.

Il est très difficile de déterminer l'état hélicoïdal, du moins par rapport à l'identification des états para ou ferromagnétique. L'étude des configurations hélicoïdales est faite par diffraction des neutrons. Dans la littérature, on fait souvent allusion à l'ordre antiferromagnétique au lieu de l'ordre hélicoïdal. Pourtant le Dy, Ho et Er montrent des configurations hélicoïdales avant de démontrer les caractéristiques ferromagnétiques à plus basses températures. Cependant, il faut noter que l'augmentation du champ magnétique détruit considérablement ce type de configuration pour donner l'état ferromagnétique à fortes valeurs de  $H$ .

Tableau I. 1. Résumé des différents états magnétiques dans les solides.

Diamagnétisme		Paramagnétisme			
					
0		Loi de Curie : $\chi = \frac{C}{T}$			
					
Ferromagnétisme		Antiferromagnétisme		Ferrimagnétisme	
					
T <sub>C</sub>		Θ      T <sub>N</sub>		T <sub>C</sub>	
Loi de Curie-Weiss :		$\chi = \frac{C}{T + \Theta}$			
$\chi = \frac{C}{T - T_C}$		( T > T <sub>N</sub> )			
( T > T <sub>C</sub> )					
					

### I. 1. 2 Modèle du magnétisme des électrons libres

Le modèle des moments magnétiques localisés possède l'avantage de déduire des expressions relativement simples décrivant la dépendance de la magnétisation en fonction du champ magnétique et de la température. Il est utile pour la description des propriétés magnétiques des matériaux terres rares qui possèdent des électrons 4f bien localisés, lesquels déterminent les propriétés magnétiques du solide.

Malheureusement, il en n'est pas de même pour la plupart des matériaux, dont les métaux de transition avec les électrons 3d. Ces derniers sont libres de se déplacer dans le matériau et perdent leur caractère local nécessaire à la théorie des moments localisés.

Les électrons occupent chacun des niveaux d'énergie selon le principe d'exclusion de Pauli. Dans le contexte atomique, ce principe dit qu'il est impossible que deux électrons dans un atome puissent avoir la même configuration de nombres quantiques (quatre nombres). Trois de ces nombres définissent le niveau ou sous niveau en question et le quatrième définit l'état de spin de l'électron (up ou down).

Le modèle des électrons libres réfère à une très grande quantité d'électrons qui possèdent tous des états d'énergie différents. Le concept de densité d'états est fort utile et nécessaire pour l'analyse mathématique.

Une particule (électron) se déplaçant avec une quantité de mouvement  $p$  peut être représentée par une onde plane de longueur d'onde  $\lambda = h/p$ , où  $h$  est la constante de Planck. La fonction d'onde plane est de type  $\Psi \cong e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  où  $\vec{r}$  est le vecteur position et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde  $k = 2\pi/\lambda$ . L'énergie cinétique de la particule est

$$E = \frac{1}{2m} p^2 = \frac{1}{2m} \left( \frac{h}{\lambda} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \text{ où } m \text{ est la masse de la particule et } \hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

Supposons que les électrons se déplacent dans un espace cube de dimension  $L$ . La condition pour que la fonction d'onde soit stationnaire est  $\vec{k} = \frac{\pi}{L} \vec{n}$ , où  $\vec{n}$  est un vecteur de composantes  $(n_x, n_y, n_z)$  qui possèdent des valeurs  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Chacun des états stationnaires ainsi formés ont la possibilité d'être occupés par deux électrons ayant des spins différents (up ou down), selon le principe d'exclusion.



Utilisant les relations précédentes, l'énergie cinétique devient

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2. \quad (I-5)$$

L'énergie de l'électron occupant l'état d'énergie maximale est appelé niveau de Fermi ( $E_F$ ). Le niveau de Fermi peut être calculé en égalant le nombre total d'électron  $N/L^3$  à deux fois le nombre d'états avec énergie inférieure à  $E_F$ . Les états peuvent être identifiés selon les sites du réseau jusqu'à  $n_f$  correspondant au niveau de Fermi.

$$\frac{\pi}{3} n_f^3 = NL^3 \quad (I-6)$$

L'énergie de Fermi correspond à

$$E_f = \frac{h^2}{8mL^2} n_f^2 = \frac{h^2}{2m} (3\pi^2 N)^{\frac{2}{3}}. \quad (I-7)$$

Étant donné le grand nombre d'états, il est utile de définir une densité d'état d'énergie  $g(E)$ . Le nombre d'état entre l'énergie  $E$  et  $E + dE$  est donné par  $g(E)dE$ .

Le nombre total d'électron  $N$  peut être retrouvé en intégrant  $g(E)dE$  entre l'énergie 0 à  $E_f$ .

$$N = \int_0^{E_f} g(E)dE = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2mE_f}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (I-8)$$

En effectuant la dérivée qui s'impose, la densité d'état est  $g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}. \quad (I-9)$

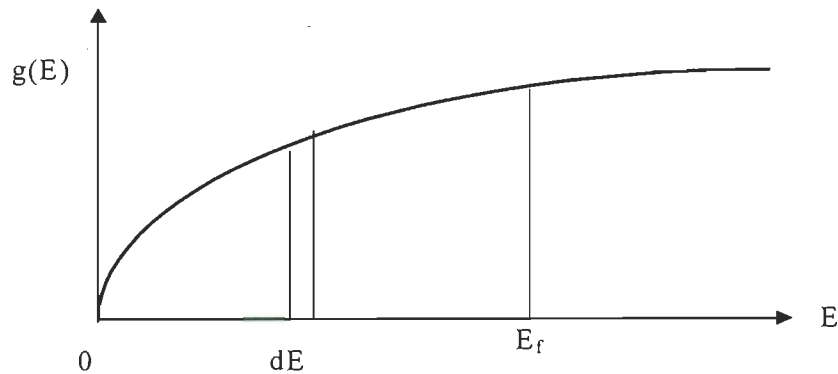


Figure I.3. Densité d'état des électrons libre en fonction de l'énergie.

### Paramagnétisme de Pauli des électrons libres

La susceptibilité magnétique de la phase paramagnétique de la plupart des matériaux est indépendante de la température et la théorie classique de Langevin ne peut être utilisée pour décrire ce phénomène. De plus, le paramagnétisme de plusieurs matériaux est considérablement plus faible que celui prédit par la théorie des moments localisés. La contribution des spins des électrons de conduction à la magnétisation est appelée *paramagnétisme de Pauli*.

Lorsqu'un métal est soumis à un champ magnétique, il acquiert une aimantation  $M$ . Si on considère le magnéton de Bohr  $\mu_B$ , chaque électron contribue à la magnétisation pour  $-\mu_B$  (spin up  $\uparrow$ ) ou  $+\mu_B$  (spin down  $\downarrow$ ). La densité des électrons de spins up et down sont représentées respectivement par  $n_\uparrow$  et  $n_\downarrow$ . La magnétisation prend la forme  $M = -\mu_B(n_\uparrow - n_\downarrow)$ .

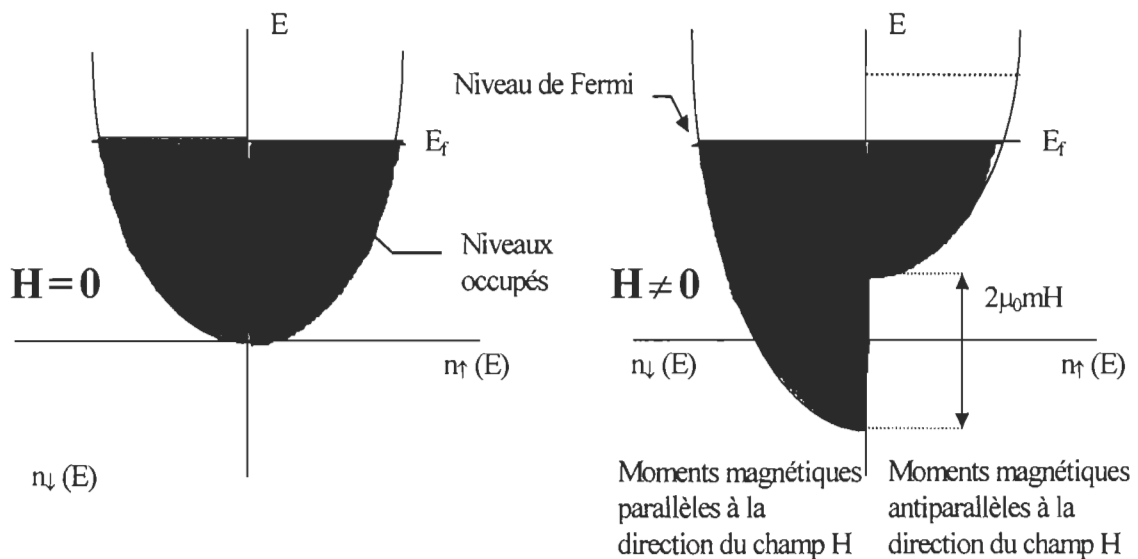


Figure I.4. Paramagnétisme de Pauli à 0 K. L'occupation des niveaux d'énergie par les électrons libres s'ajuste de façon à rendre les énergies égales au niveau de Fermi [31].

La densité d'états des électrons up et down ( $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$ ) est reliée à  $n_{\uparrow}$  et  $n_{\downarrow}$  par

$$n_i = \frac{1}{V} \int \frac{\rho_i(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon, \quad i = \uparrow \text{ ou } \downarrow \quad (\text{I-10})$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique des électrons libres en présence du champ.

En absence du champ,  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  sont égaux pour donner la densité électronique totale  $\rho(E) = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ . L'effet du champ magnétique est de déplacer l'énergie de chaque électron de  $+\mu_B B$  ( spin up ) et de  $-\mu_B B$  ( spin down ). Par évaluation approximative à température nulle, il est possible d'arriver à la susceptibilité de Pauli.

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{3}{2} \frac{n \mu_B^2}{k_B T_f} \quad (\text{I-11})$$

Cette relation demeure valable pour les températures  $T \ll T_f$  ( $E_f = k_B T_f$ ) qui sont, en pratique, les températures où le métal est solide.

## Ferromagnétisme des électrons libres

La théorie du ferromagnétisme des électrons libres est une extension de la théorie du paramagnétisme. L'ajout d'un couplage d'échange entre les électrons procure un moyen de décrire le ferromagnétisme. Pour cause de simplicité, nous devons supposer que les électrons sont complètement libres et ainsi, que la distribution de l'énergie est parabolique.

Les moments magnétiques ne peuvent être présents que pour un nombre impair d'électrons. Une bande d'énergie complète ne peut donc contribuer à un moment magnétique car tous les électrons seront disposés par paire pour donner  $L = S = 0$ .

Par contre, dans une bande d'énergie incomplète, il est possible d'avoir un déséquilibre des spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$  qui donne lieu à un moment magnétique net par atome. L'énergie d'échange lève la dégénérescence des spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$  des sous bandes d'énergie. Plus l'échange est grand, plus la différence entre les bandes s'agrandit. Les électrons occupent préférentiellement les plus bas niveaux d'énergie. Une grande énergie d'échange peut même séparer complètement les deux sous bandes. La sous bande ( $\uparrow$ ) ayant des énergies inférieures, devra être complétée avant que les électrons occupent l'autre sous bande ( $\downarrow$ ).

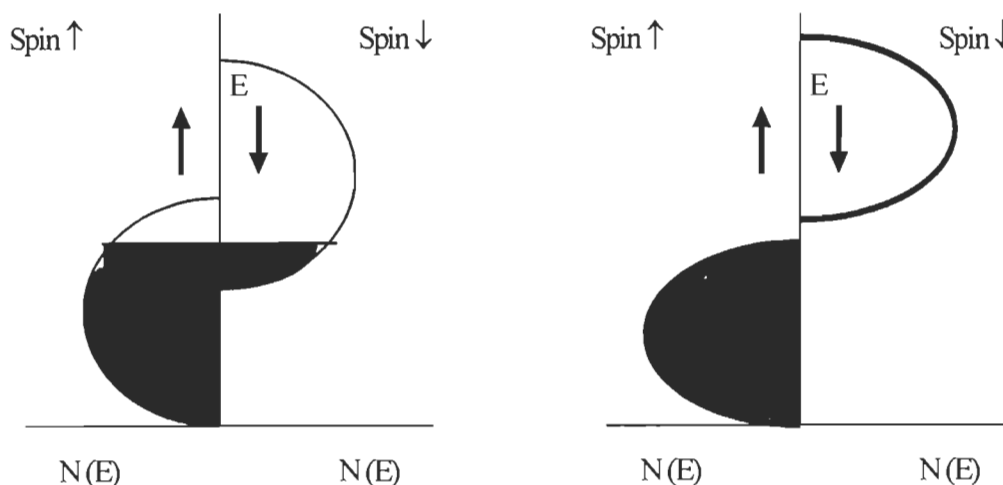


Figure I.5. Schéma représentant le ferromagnétisme dans la théorie des électrons libres.

L'exemple souvent utilisé pour donner une image du modèle est le suivant. Prenons une bande d'énergie qui a la possibilité d'accueillir 10 états électroniques (*figure I.6*). Un déséquilibre des spins peut être créé en déplaçant un électron dans l'une ou l'autre des deux sous bandes (par inversion de la direction du moment magnétique).

Cette transformation donne lieu à un moment magnétique de  $0,2 \mu_B$  par atome et c'est ainsi qu'il est possible d'obtenir des valeurs non entières du magnéton de Bohr par atome, qui est une caractéristique pour les métaux de transition.

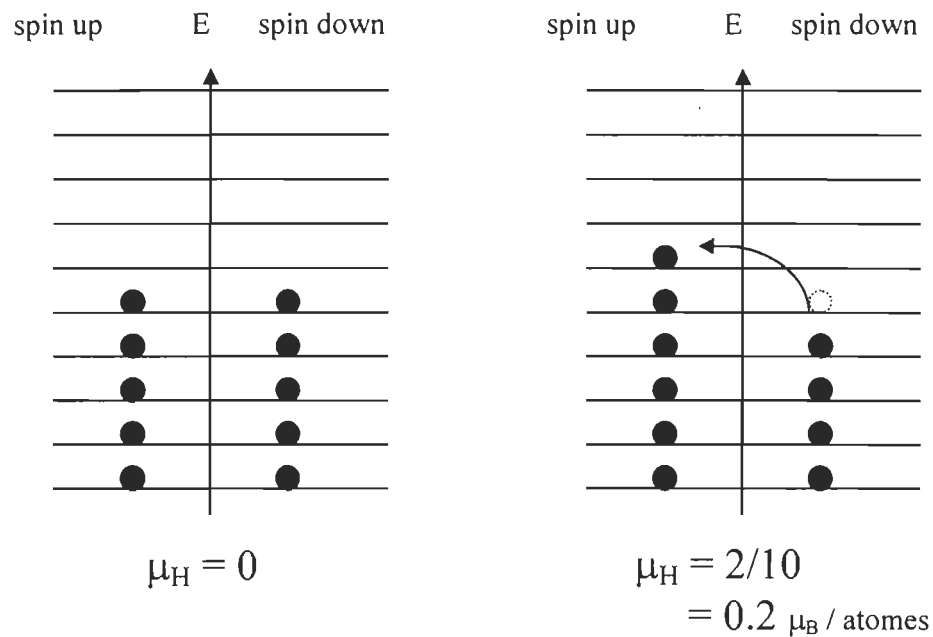


Figure I.6. Illustration du déséquilibre dans les bandes d'énergie (produite par interaction d'échange) expliquant les fractions de magnétons de Bohr par atome observées pour le cobalt ( $1,6 \mu_B$  / par atome) par exemple.

## I. 2 Relations thermodynamiques et l'effet magnétocalorique.

L'analyse d'un système magnétique implique son potentiel thermodynamique  $\Phi$  qui décrit les états du corps en fonction de la pression ( $p$ ), de la température ( $T$ ) et du champ magnétique ( $H$ ). De ce  $\Phi(p, T, H)$ , il est possible de déterminer les quantités physiques telles que l'entropie ( $S$ ), la chaleur spécifique ( $C_p$ ) et le volume ( $V$ ).

La dérivée première et la dérivée seconde de la fonction de  $\Phi$  par rapport à la température permet d'obtenir l'entropie et la chaleur spécifique et de caractériser l'ordre des transitions de phases qui seront présentées dans la section I.3.

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (I-12)$$

L'équation d'état magnétique d'un tel système peut s'écrire comme

$$M = M(H, T), \quad (I-13)$$

où  $M$  est considérée homogène dans tout le corps et une fonction continue de  $H$ . Si seulement le champ magnétique exerce un travail sur le système, la variation de l'énergie interne  $dU$  est

$$dU = dQ + HdM, \quad (I-14)$$

car selon la première loi de la thermodynamique, la chaleur ajoutée  $dQ$  à un système est égale à la somme de l'augmentation de l'énergie interne  $dU$  et du travail donné par le système.

La deuxième loi de la thermodynamique exige que la quantité  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$  soit indépendante du parcours d'intégration pour des processus réversibles. L'entropie se définit alors comme,

$$S_2 = S_1 + \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_1 + \int_1^2 \frac{C_p dT}{T}. \quad (I-15)$$

En utilisant la définition de l'entropie, l'énergie interne devient

$$dU = TdS + HdM. \quad (I-16)$$

Puisque l'énergie interne est une différentielle exacte, on peut écrire

$$\left( \frac{\partial T}{\partial M} \right)_S = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_M \quad (I-17)$$

Puisque l'enthalpie  $E$  est définie comme  $E = U - HM$  et qu'elle est aussi une différentielle exacte, alors

$$dE = dU - HdM - MdH = TdS - MdH, \text{ d'où} \\ \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \left( \frac{\partial M}{\partial S} \right)_H \quad (I-18)$$

De la même façon, on obtient les autres *relations de Maxwell magnétique* selon l'énergie libre de Helmholtz ( $F = U - TS$ ) et de Gibbs ( $G = E - TS$ ) qui sont aussi des différentielles exactes.

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT + HdM, \text{ donc} \\ \left( \frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = - \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \quad (I-19)$$

et

$$dG = dE - TdS - SdT = -SdT - MdH, \text{ d'où} \\ \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = - \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T. \quad (I-20)$$

L'effet magnétocalorique (EMC) d'un matériau magnétique peut être représenté par deux paramètres qui sont la *variation adiabatique de la température* ( $\Delta T_{ad}$ ) ou la *variation isotherme de l'entropie magnétique* ( $\Delta S_{Mag}$ ) sous l'effet du champ appliqué.

L'entropie  $S$  est une mesure du désordre d'un système; plus le désordre est important, plus l'entropie est élevée [31]. Lors d'une transition de phase magnétique ou sous l'effet du champ, les moments subissent des transformations importantes de leurs configurations et la variation d'entropie magnétique isotherme est une mesure quantitative de ces changements.

Le  $\Delta T_{ad}$  est le changement de température que démontre un matériau magnétique sous condition adiabatique (sans échange de chaleur) pendant une variation de champ magnétique appliqué  $\Delta H$ .

Il est connu que l'entropie magnétique totale  $S_T(H, T)$  est [7]:

$$S_T(H, T) = S_{Mag}(H, T) + S_{Rés}(H, T) + S_{Ele}(H, T) \quad (I-21)$$

où  $S_{Rés}$  et  $S_{Ele}$  sont respectivement les entropies du réseau et des électrons. Sous conditions adiabatiques, il suffit de résoudre la relation suivante:

$$S_{Mag}(H_1, T_1) + S_{Rés}(H_1, T_1) + S_{Ele}(H_1, T_1) = S_{Mag}(H_2, T_2) + S_{Rés}(H_2, T_2) + S_{Ele}(H_2, T_2) \quad (I-22)$$

où  $H_1$  et  $H_2$  sont les champs magnétiques appliqués. En pratique, l'un d'entre eux est nul ( $H = 0$ ). Il est possible de calculer des valeurs approximatives pour  $S_{Rés}$  et  $S_{Ele}$  en utilisant la théorie de Debye et la relation  $S_{Ele} = \gamma T$  (J / mol K) [31].

Idéalement, on suppose que le champ magnétique n'influence pas l'entropie des électrons et du réseau et que la variation d'entropie totale est égale à la variation de l'entropie magnétique des spins. Par contre, lorsque le champ magnétique provoque des variations d'entropie pour les électrons et le réseau, les trois composantes de variations d'entropie doivent être additionnées pour obtenir le  $\Delta S_{Tot}$ .



Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un système de spins, l'entropie est diminuée et c'est pourquoi le  $\Delta S_{\text{Mag}}$  est négatif lors d'une magnétisation. Sa valeur est déterminée en utilisant la relation de Maxwell

$$\frac{\partial S_{\text{Mag}}}{\partial H} = - \frac{\partial M}{\partial T} . \quad (\text{I-23})$$

Par conséquent il est possible d'obtenir le  $\Delta S_{\text{Mag}}$  par intégration [32] selon les courbes d'aimantation

$$|\Delta S_{\text{Mag}}| = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH , \quad (\text{I-24})$$

où  $\mu_0$  correspond à la permittivité du vide.

Cette relation doit être utilisée avec prudence puisqu'elle implique des hypothèses pour assurer sa validité. Le  $\Delta S_{\text{Mag}}$  calculé des courbes d'aimantation  $M$  vs  $H$  est une représentation de l'ordre des moments magnétiques si et seulement si la magnétisation  $M$  macroscopique représente un paramètre d'ordre pour le système étudié.

La connexion entre la chaleur spécifique  $C_{p,H}$  et la magnétisation peut s'effectuer par définition. C'est à dire que l'entropie d'un matériau à température  $T$  est défini comme

$$S_0(T) = \int_0^T \frac{C_{p,0}}{T'} dT' + S_0 \quad (\text{I-25})$$

où  $C_{p,0}$  est la chaleur spécifique à pression constante  $p$  dans un champ nul. La constante  $S_0$  est *choisie* comme étant zéro pour obtenir  $S_0(T=0) = 0$ . De même façon, lorsque le champ n'est pas zéro, on obtient

$$S_H(T) = \int_0^T \frac{C_{p,H}}{T'} dT' + S_{0,H} \quad (\text{I-26})$$

où  $S_{0,H} = 0$  pour obtenir la condition  $S_H(T=0) = 0$ .

*Il faut noter que l'hypothèse des valeurs nulles pour les constantes d'intégration est valide si et seulement si les deux mesures et intégrations sont bornées entre  $T = 0 \text{ K}$  et  $T = \text{température quelconque}$ . Si la température de référence n'est pas zéro, les constantes d'intégrations seront différentes et  $\Delta S_0 \neq 0$ . La variation d'entropie magnétique sera*

$$|\Delta S_{\text{Mag}}(T)| = S_0(T) - S_H(T) = \int_0^T \frac{C_{p,0} - C_{p,H}}{T'} dT' + \Delta S_0 \quad (\text{I-27})$$

par conséquent, on relie la magnétisation à la chaleur spécifique  $C_p$  par

$$\int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = \int_0^T \frac{C_{p,0} - C_{p,H}}{T'} dT' + \Delta S_0 \quad (\text{I-28})$$

où  $\Delta S_0$  est zéro si les conditions mentionnées sont respectées.

### I. 3 Transitions de phases magnétiques.

La transition de phase se situe entre deux phases magnétiques bien définie et elle peut être identifiée par les variations typiques des quantités physiques telles que l'entropie et la chaleur spécifique. Il existe deux types de transition de phases qui sont caractérisées par les comportements de l'un des potentiels thermodynamiques ( $\Phi$ ) et de ses dérivées premières ou secondes.

Pour classifier les transitions, on utilise l'énergie libre de Gibbs (potentiel de Gibbs) où les paramètres intensifs  $T$ ,  $p$  et  $H$  sont les variables indépendantes.

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\delta G}{\delta T} & C_P &= \frac{\delta S}{\delta T} T \\ M &= \frac{\delta G}{\delta H} & V &= \frac{\delta G}{\delta p} \end{aligned} \tag{I-29}$$

Pour une transition du premier ordre, la fonction  $G$  possède une inflexion au point de transition et toutes les dérivées (premières et secondes) sont discontinues. Par contre, pour la transition du second ordre,  $G$  demeure continue, les dérivées premières démontrent des inflexions et seulement les dérivées secondes sont discontinues au point de transition du second ordre.

Les transitions du premier ordre sont irréversibles, i.e. que des cycles impliquant seulement le champ ou la température ne rétablissent pas nécessairement l'état initial. La transition du second ordre demeure réversible pour tous les cycles possibles.

La transition de phases du *premier* ordre (TPPO) implique des discontinuités à la transition pour les quantités physiques obtenues de la dérivée *première* du potentiel thermodynamique tel que l'entropie (relation I-12). De la même façon, la transition de phases du second ordre (TPSO) implique une discontinuité de la dérivée *seconde* du  $\Phi$  à la transition (pour la chaleur spécifique par exemple). Par contre, la dérivée première du  $\Phi$  change de façon continue à la TPSO.

### I. 3. 1 Transition de phase du second ordre (TPSO)

Une analyse théorique de ce type de transition a été réalisée par Landau et Lifchitz [33]. Un chapitre complet est consacré à la transition de phase du second ordre qui y est traitée de façon très générale. Il est facile de faire l'analogie avec un système magnétique (ferromagnétique).

La transition avec brisure de symétrie et dont le paramètre d'ordre est une fonction continue de  $T$  (s'annule à la température de transition) est de type second ordre. La température où s'effectue la transition  $T_C$ , sépare les domaines d'existence de deux phases. La première phase, la plus ordonnée et la moins symétrique est opposée à la phase la plus symétrique mais avec un paramètre d'ordre égal à zéro.

- La transition s'effectue d'une phase à l'autre sans la coexistence des deux phases.
- L'entropie des deux phases tend vers la même valeur lorsque la température tend vers  $T_C$ .
- Il n'y a pas de chaleur latente de transformation.

La théorie quantitative de la TPSO utilise des grandeurs thermodynamiques d'un système se trouvant tout juste sous la transition, i.e. où le paramètre d'ordre existe mais est de petite valeur. Le potentiel thermodynamique  $\Phi$  du système est une fonction de la pression  $P$ , de la température  $T$  et du paramètre d'ordre  $\eta$  qui peut être défini de 0 à 1 (par normalisation).

L'expression mathématique de la variation continue de l'état lors d'une TPSO impose que le paramètre d'ordre possède une valeur aussi petite que l'on désire lorsque  $T$  tend vers  $T_C$ . Il est alors possible de développer  $\Phi(P, T, \eta)$  en série de puissance pour  $\eta$ :

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots \quad (\text{I-30})$$

où  $\alpha, A, B, C, \dots$  sont des coefficients qui dépendent seulement de  $P$  et  $T$ .

Pour des raisons de symétrie, il est possible de démontrer que le développement du potentiel thermodynamique ne contient aucun terme d'ordre impair [33].

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + B(P, T)\eta^4 + \dots \quad (\text{I-31})$$

Les états d'équilibre de  $\Phi(P, T, \eta)$  sont déterminés par la condition  $\frac{\partial \Phi(P, T, \eta)}{\partial \eta} = 0$ . Cette condition permet de déterminer le paramètre d'ordre

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(P, T, \eta)}{\partial \eta} &= 2A(P, T)\eta + 4B(P, T)\eta^3 = 0 \\ \eta &= 0 \quad \text{et} \quad \eta = \sqrt{-\frac{A(P, T)}{2B(P, T)}}. \end{aligned} \quad (\text{I-32})$$

Pour  $\eta = 0$ , le système est dans un état stable, au-dessus du point de transition et symétrique. La deuxième valeur de  $\eta$  correspond à tous les états stables possibles sous la transition. Lorsque  $\eta = 1$ , le système est dans l'état complètement ordonné et lorsque  $\eta = 0$  il se trouve dans l'état complètement désordonné.

A une certaine température  $T = T_C$ , le coefficient  $A(P, T) = 0$  pour toutes valeurs de  $P$  possibles tel que,  $\eta = 0$  exactement à la transition.

Il est alors acceptable de faire le développement du coefficient  $A(P, T)$  en série de puissance selon la différence  $T - T_C$ .

$$A(T, P) = A'_{T_C}(T - T_C) + \dots \quad (\text{I-33})$$

Cette simplification n'est valide que si et seulement si la valeur  $T - T_C$  est petite. La théorie est donc valable seulement près de la transition. En remplaçant le coefficient  $B(P, T)$  par  $B(P) = B(P, T_C)$  le potentiel thermodynamique devient :

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A'(P)(T - T_C)\eta^2 + B(P)\eta^4 + \dots \quad (\text{I-34})$$

Par déduction de la forme du potentiel thermodynamique, il est possible de déterminer le signe (+ ou -) des coefficients selon les domaines de température [33].

Tableau I.2. Signes des coefficients des paramètres thermodynamiques.

$T < T_C$	$T = T_C$	$T > T_C$
$A < 0$	$A = 0$	$A > 0$
$B > 0$	$B > 0$	$B > 0$

Pour un système magnétique, un observable physique mesurable pouvant représenter le paramètre d'ordre est la magnétisation  $M$ . La théorie de TPSO peut être appliquée à la description des phénomènes se produisant près du point de Curie des matériaux ferromagnétiques [6]. Il faut noter que le système doit être constitué d'un seul domaine magnétique et que le paramètre d'ordre est la magnétisation spontanée  $M_s$  devenant zéro à la transition. Le potentiel thermodynamique d'un tel système *près de la transition* peut être représenté par

$$\Phi_{\text{FERRO}} = \Phi_0 + A'(P)(T - T_C)M_s^2 + B(P)M_s^4 + \dots \quad (\text{I-35})$$

De ce potentiel, l'entropie et la chaleur spécifique sont obtenus par les définitions (I-12).

En négligeant les puissances supérieures de  $M_s$ , on trouve pour l'entropie

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial T} - A'M_s^2 + M_s \frac{dM_s}{dT} (A' + 2BM_s^2) \quad (\text{I-36})$$

$-\partial \Phi_0 / \partial T = S_0$  représente l'entropie de l'état désordonné ( $T > T_C$ ) où la magnétisation spontanée est absente. Le terme entre parenthèse est équivalent à  $\partial \Phi / \partial M_s$  qui est nul par définition à l'équilibre.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M_s} = 2A'(T - T_C)M_s + 4BM_s^3 = 0 \quad (\text{I-37})$$

$$M_s^2 = \frac{A'}{2B}(T_C - T) \quad (\text{I-38})$$

Finalement, selon l'équation (I-38), l'entropie peut s'exprimer par

$$S = S_0 - \frac{A'^2}{2B} (T_c - T). \quad (I-39)$$

De la même façon, la chaleur spécifique est donnée par

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} = C_0 + T_c \frac{A'^2}{2B} = C_0 + T_c A' \frac{\partial M_s^2}{\partial T}. \quad (I-40)$$

Les quantités  $A'$ ,  $B$  et  $T_c$  peuvent être déterminées *expérimentalement* selon les courbes de  $M$  vs  $H$  pour des températures près de la transition. Pour ce faire, l'énergie magnétique doit être ajoutée au potentiel thermodynamique

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha M^2 + \beta M^4 - MH, \quad (I-41)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des coefficients expérimentaux proportionnels aux paramètres théoriques  $A$  et  $B$ . La quantité  $M$  dans l'équation (I-41) est la magnétisation macroscopique mesurée et elle est égale à  $M_s + M_i$  où  $M_s$  est la magnétisation spontanée et  $M_i$ , la magnétisation réelle causée par l'application d'un champ magnétique  $H$ .

Toujours par condition d'équilibre, l'équation pour décrire la magnétisation spontanée près du point de Curie est

$$\alpha M + \beta M^3 = H. \quad (I-42)$$

Pour déterminer  $\alpha$  et  $\beta$ , l'équation (I-32) est transformée selon

$$\alpha + \beta M^2 = \frac{H}{M}. \quad (I-43)$$

Lorsque  $H/M$  est exprimé graphiquement en fonction de  $M^2$ , la relation est linéaire dans la région où le champ est assez fort pour contrer les effets des domaines et ainsi considérer l'échantillon comme un seul domaine magnétique (condition essentielle à la théorie). La *figure I.7* montre les courbes typiques pour un matériau ferromagnétique.

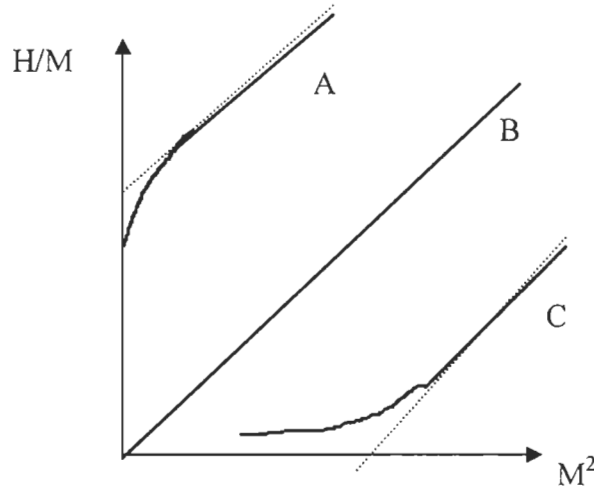


Figure I.7. Courbes typiques pour le graphe  $H/M$  vs  $M^2$  pour un matériau ferromagnétique à (A)  $T > T_C$ , (B)  $T = T_C$  et (C)  $T < T_C$ .

En considérant seulement les sections linéaires des courbes  $H/M$  vs  $M^2$ , la  $M_S$  peut être déterminée en fonction de la température et de là, on peut obtenir la température de Curie. La relation (I-42) peut être écrite sous la forme

$$\alpha(M_S + M_i) + \beta(M_S + M_i)^3 = H. \quad (\text{I-44})$$

En extrapolant les sections linéaires jusqu'à  $H = 0$  ( pour éliminer  $M_i$  ), la  $M_S$  est donnée par

$$M_S^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (\text{I-45})$$



Pour déterminer la température de Curie, la condition est  $M_S = 0$ . La courbe isotherme qui passe par l'origine du graphe  $H/M$  vs  $M^2$  représente la température de Curie. Il s'agit donc d'une méthode graphique pour déterminer la température de transition du second ordre  $T_C$ . Le paramètre  $\alpha$  est une fonction linéaire de la température à proximité de la transition

$$\alpha = \alpha'(T - \Theta). \quad (I-46)$$

Il est alors possible de prédire la discontinuité de la chaleur spécifique ( $\Delta C_P$ ) à cette même transition. En effet, selon la relation (I-40), la différence entre les chaleurs spécifiques de chacun des états magnétiques à la transition est égale à

$$\Delta C_P = \frac{\Theta \alpha'^2}{2\beta_\Theta}. \quad (I-47)$$

### I. 3. 2 Transition de phase du premier ordre (TPPO).

Les transitions du premier ordre possèdent des caractéristiques bien précises. La transition bien connue, gaz-solide, fait partie de cette catégorie.

- À  $T < T_C$ , il y a *coexistence des deux phases* en équilibre pour toutes les valeurs de la variable indépendante correspondant au palier de la transformation (liquéfaction). Si la liquéfaction se fait à  $P$  donnée ou ( $T$  donnée) alors la  $T$  (ou  $P$ ) reste constante tout au long de la transition.
- La transition s'accompagne d'une discontinuité de l'entropie du corps. On doit fournir de la chaleur au système pour le faire passer d'un état à l'autre. La transition de phase du premier ordre est toujours accompagnée de chaleur latente.

La transition de phase du premier ordre est aussi possible dans un solide magnétique. Les structures de ces solides doivent démontrer des discontinuités de volume, ce qui est plus difficile à représenter que pour la transition liquide vapeur par exemple. Généralement, la transition de phase magnétique du premier ordre se produit entre deux phases ordonnées.

Le potentiel thermodynamique spécifique  $G$  peut caractériser l'état d'un corps en choisissant comme variables indépendantes la température  $T$  et la pression  $p$  selon

$$G = U - TS + pv \quad (I-48)$$

où  $U$  est l'énergie interne spécifique,  $S$  l'entropie spécifique et  $v$  est le volume spécifique.

Pour décrire la coexistence de deux phases, l'utilisation de deux potentiels thermodynamiques est essentielle. Nous supposons que  $G_1$  et  $G_2$  sont les potentiels thermodynamiques de chaque phase qui sont représentés dans l'espace  $(G, T, p)$  par deux surfaces qui se rencontrent produisant une courbe fixant les températures d'équilibre des deux états.

Les systèmes magnétiques peuvent être représentés par ce potentiel en y ajoutant des termes et permettent d'obtenir la relation

$$G_{\text{Mag}} = \left( U - \frac{nM_s^2}{2} \right) - TS + (pv - HM_s) \quad (\text{I-49})$$

où  $M_s$  est l'aimantation spontanée spécifique,  $n$  est le facteur de champ moléculaire et  $H$  est le champ appliqué. On considère maintenant une transition se produisant à  $T_0$  qui est accompagnée d'une variation discontinue de  $n$  ou de  $M_s$  ou des deux ensembles. La valeur de  $T_0$  sera donnée par l'égalité des deux potentiels thermodynamiques.

$$\left( U_1 - \frac{n_1 M_{s_1}^2}{2} \right) - T_0 S_1 + (pv_1 - H_1 M_{s_1}) = \left( U_2 - \frac{n_2 M_{s_2}^2}{2} \right) - T_0 S_2 + (pv_2 - H_2 M_{s_2}) \quad (\text{I-50})$$

Lorsque la transition est accompagnée d'une disparition de la magnétisation spontanée, l'équation devient

$$\left( U_1 - \frac{nM_s^2}{2} \right) - T_0 S_1 + (pv_1 - H_1 M_s) = U_2 - T_0 S_2 + pv_2. \quad (\text{I-51})$$

et ainsi,

$$T_0 = \frac{1}{S_2 - S_1} \left( (U_2 - U_1) + \frac{nM_s^2}{2} + p(v_2 - v_1) + HM_s \right). \quad (\text{I-52})$$

Le terme  $HM_s / (S_2 - S_1)$  montre que la température de transition fixée par les autres termes augmentera selon le champ magnétique appliqué. La dépendance que ce dernier exerce sur la  $T_0$  dépend de la valeur de  $M_s$  par rapport au  $\Delta S$  des deux états en cause. Si l'on pose qu'un  $\Delta H$  ne possède aucune influence sur la différence d'entropie des deux états ni sur la différence des volumes spécifiques, il est possible d'écrire [70]:

$$\Delta T_0 = \Delta H \frac{M_s}{S_2 - S_1}. \quad (\text{I-53})$$

La variation de l'entropie entre les deux états peut être reliée à la chaleur latente ( $L$ ) selon

$$S_2 - S_1 = \frac{L}{T_0}. \quad (\text{I-54})$$

La variation de la température de transition devient

$$\Delta T_0 = T_0 \Delta H \frac{M_s}{L} \quad (\text{I-55})$$

qui est la formule de Clapeyron.

Comme le démontre la *figure I.8*, certaines quantités physiques mesurées expérimentalement subissent des variations très importantes à la TPPO. C'est le cas pour la magnétisation, la résistance, l'entropie magnétique et la chaleur spécifique [35].

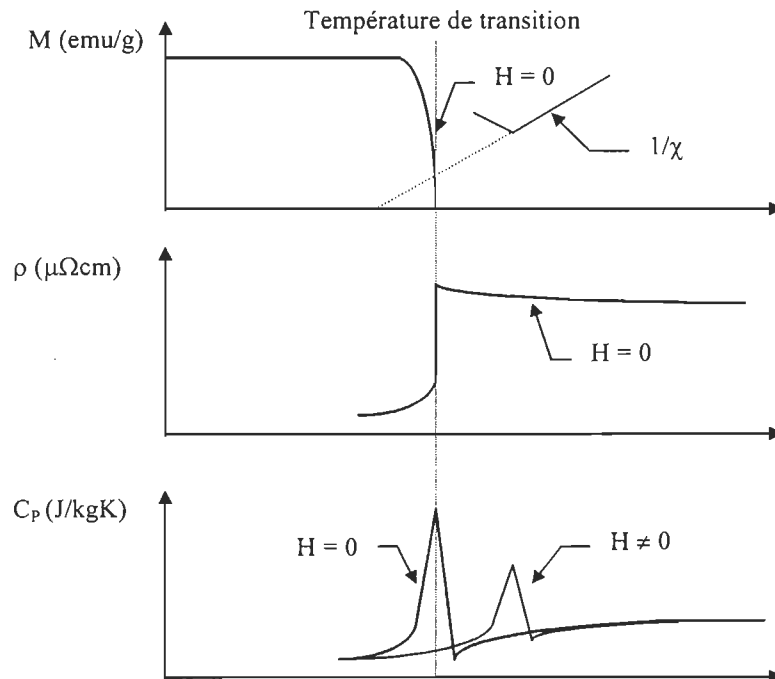


Figure I.8. Variations typiques des paramètres physiques à la température de transition de phase magnétique du premier ordre.

## I. 4 Transition métamagnétique

Le métamagnétisme est défini comme la transition entre la configuration de spins antiferromagnétique (AF) et ferromagnétique (F) par application d'un champ magnétique ou par variation de la température [37]. Cette transition est de type TPPO et elle est accompagnée d'une variation importante (discontinue) de la magnétisation. L'une des causes de la transition métamagnétique (TM) est l'anisotropie du réseau cristallin qui diminue la liberté de rotation des moments magnétiques.

Il est important de distinguer la transition  $F \Leftrightarrow AF$  de la transition métamagnétique. La première, qui survient spontanément, s'effectue sans champ magnétique à la température  $T_0$ . La seconde est une transition *provoquée* par l'application d'un champ.

Les caractéristiques de cette transition sont les valeurs de champ critique  $H_{\text{Crit}}$  et de température critique  $T_{\text{Crit}}$  pour lesquels la transition a lieu. Il existe une température minimale  $T_0$  à laquelle l'état antiferromagnétique débute (transition F à AF). Au-dessus de cette température, des variations de températures (champ magnétique constant) ou de champs magnétiques (température constante) procurent l'énergie nécessaire pour surpasser l'énergie d'anisotropie et ainsi provoquer la TM.

Il faut considérer trois facteurs déterminant lors d'une TM, ils sont l'anisotropie du réseau cristallin, la température et le champ magnétique appliqué. Pour la configuration AF et en absence de champ magnétique, la direction des moments de chaque sous réseau est dans le sens d'un axe important du réseau cristallin.

Lorsque  $H$  est appliqué sur un système antiferromagnétique (ou ferrimagnétique) dont l'effet d'anisotropie est très grand, la magnétisation va commencer à augmenter selon  $H$ . Pour une certaine valeur de  $H_{\text{Crit}}$ , les spins ayant des directions opposées à celle du champ vont basculer dans la direction de  $H$  provoquant une discontinuité suivie d'une saturation de la magnétisation. Une transition abrupte est provoquée par  $H_{\text{Crit}}$  entre les états F et AF.

Les comportements typiques de la magnétisation en fonction du champ  $H$  et de la température sont montrés à la *figure I.9*.

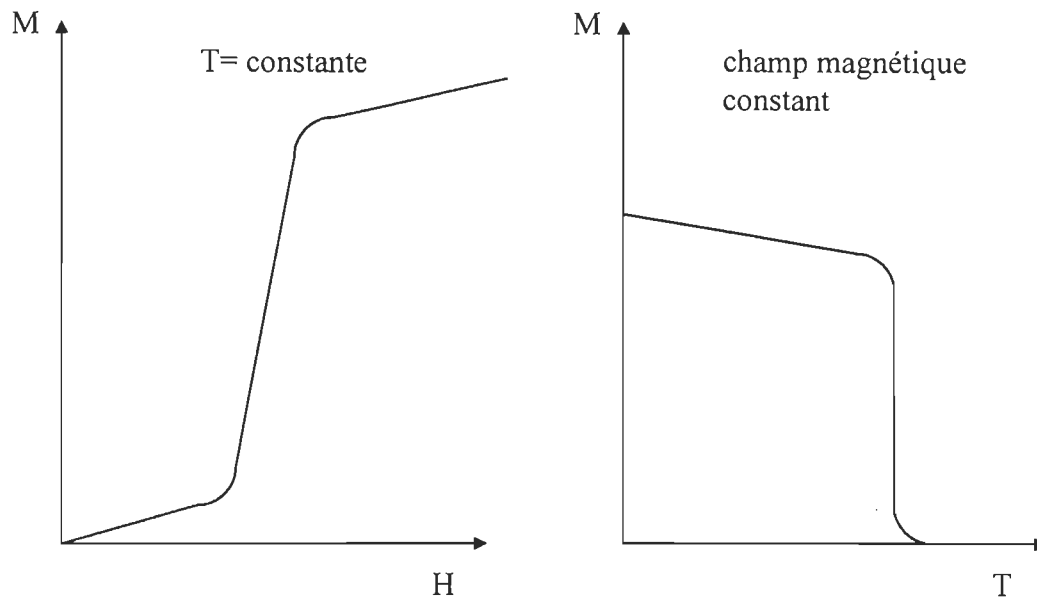


Figure I.9. Schéma des comportements typiques de la magnétisation pour une transition métamagnétique.

Il existe des conditions rigoureuses pour l'identification d'une transition de phase magnétique du premier ordre entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique [26]. C'est donc dire que ce type de transition est aussi possible entre un état ordonné et désordonné. Pour la description de ces conditions, le modèle utilise un système de moments locaux (4f) et d'électrons libres (3d).

Wohlfarth et Rhodes ont été les premiers à discuter de la transition métamagnétique de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique par application d'un champ magnétique [25].

La théorie de la transition du premier ordre est plus difficile à discuter que celle de la TPSO. Shimizu [26] a réalisé une analyse quantitative pour déterminer le champ critique qui accompagne une transition métamagnétique. Cette dernière est produite entre les phases paramagnétique et ferromagnétique comme pour la transition démontrée par les systèmes  $\text{TRCo}_2$  étudiés.

Par série de puissance, il détermine une fonction avec les quantités physiques du champ appliqué  $H$  et de la magnétisation  $M$  [26].

$$H(M) = A_1 M + A_3 M^3 + A_5 M^5 \quad (I-56)$$

Le terme d'ordre 6 ( $M^6$ ) doit être inclut dans l'expansion du potentiel pour tenir compte de la transition métamagnétique. On note aussi les conditions critiques de la transition métamagnétique définie par

$$\frac{\partial H(M)}{\partial M} = 0 \quad (I-57)$$

$$\frac{\partial^2 H(M)}{\partial M^2} = 0. \quad (I-58)$$

L'énergie libre  $F(T)$  est représentée par

$$F(T) = \frac{1}{2} \gamma (T - T_0) M_s^2 - \frac{1}{4} |g_4| M_s^4 + \frac{1}{6} g_6 M_s^6. \quad (I-59)$$

Le changement est du premier ordre si le terme  $g_4$  est négatif. Il faut absolument considérer le terme  $g_6$  (positif) pour empêcher  $F$  de tendre vers moins l'infinie. Avec la condition à l'équilibre on obtient la relation

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(T)}{\partial M} = 0 &= \gamma (T - T_0) M_s - |g_4| M_s^3 + g_6 M_s^5 \\ \gamma (T - T_0) - |g_4| M_s^2 + g_6 M_s^4 &= 0. \end{aligned} \quad (I-60)$$

Les comportements de l'énergie libre sont très bien décrits à l'aide des graphes  $F(T)$  en fonction de la magnétisation relative, du champ appliqué et de la température lors d'une transition métamagnétique des électrons libres [18,25,26]. Ces courbes peuvent être

utilisées pour prédire les conditions d'équilibre et/ou de transitions pour différentes valeurs de paramètres expérimentaux.

Il est difficile d'étudier la transition métamagnétique car les théories développées jusqu'à maintenant ne permettent pas d'obtenir les paramètres pour la comparaison quantitative avec l'expérience. Certains articles traitent la transition métamagnétique de l'état para à ferromagnétique mais de façon très mathématique et il est difficile d'isoler les quantités observables qui pourraient être vérifiées par l'expérience [19, 24-26,35,39].

Toutefois, la relation I-55 qui est la formule de Clapeyron pour un système magnétique, montre bien le déplacement de la transition métamagnétique vers de plus hautes températures selon le champ appliqué.



## CHAPITRE II

### LES OBJECTIFS DU TRAVAIL ET REVUE DE LA LITTÉRATURE.

#### II. 1 Objectifs du travail.

Les objectifs de ce travail sont:

- La détermination expérimentale des propriétés magnétocaloriques ( $\Delta S_{\text{Mag}}$  et  $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$ ) des matériaux  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$ ,  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{GdNi}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$  et du  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  démontrant des transitions de phases magnétiques plus ou moins complexes.
- La vérification des méthodes d'évaluation de l'effet magnétocalorique lors de transition de phase magnétique du premier ordre (TPPO) car l'EMC démontré lors d'une transition de phases du second ordre (TPSO) peut être évalué selon les courbes d'aimantation (*méthode magnétique*) en accord avec l'évaluation effectuée selon les mesures de chaleurs spécifique (*méthode thermique*) [6,9] . Il n'est pas certain que les relations utilisées pour déterminer l'EMC aux TPSO sont adéquates pour les TPPO. La vérification expérimentale s'impose puisqu'il en résulte des impacts majeurs dans le domaine de recherche de l'effet magnétocalorique.

## II. 2 Revue de la littérature.

### II. 2. 1 Transitions de phases ferromagnétique $\Rightarrow$ paramagnétique ( $\text{TRCo}_2$ ).

Les intermétalliques  $\text{TRCo}_2$  étudiés lors de ce travail cristallisent sous le type de réseau  $\text{Cu}_2\text{Mn}$  [19] et il est possible de considérer ainsi deux sous réseaux. Le premier est formé d'une configuration périodique des atomes TR et le second des atomes de cobalt. Dans les systèmes  $\text{TRCo}_2$ , les atomes de cobalt sont *magnétiques* seulement si les atomes terre-rare sont magnétiquement ordonnés [18].

La transition du premier ordre qui se produit dans les alliages de  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  et  $\text{ErCo}_2$  se transforme en transition du second ordre lorsque ces mêmes alliages sont dilués avec des atomes Y (Yttrium) [16, 23, 39, 40].

Les systèmes  $\text{TRCo}_2$  possèdent des bandes d'électrons 3d occupées par les électrons libres qui sont partiellement magnétiques. Par transition métamagnétique, il est possible de rendre cette bande ferromagnétique en séparant les sous bandes 3d *up* et *down* par application d'un champ externe de plus de 60 Tesla sur le composé  $\text{YCo}_2$  [19] ou  $\text{LuCo}_2$ . De même façon, dans les systèmes  $\text{TRCo}_2$  (TR= Dy, Er et Ho), les moments 4f des atomes terres-rare qui s'ordonnent ferromagnétiquement à  $T_C$ , offrent un fort champ d'échange qui agit sur les états 3d de cobalt en séparant les sous bandes 3d.

Lorsque le champ interne est assez fort pour séparer les sous bandes 3d, l'état métamagnétique avec des moments aux sites de Co est induit par transition du premier ordre. Cette transition se produit à  $T_0$  ( $< T_C$ ) dans un champ nul ou à plus hautes températures si le champ d'échange est assisté par un champ externe assez fort. Une transition métamagnétique implique une diminution de l'entropie magnétique [45].

L'ordre des moments magnétiques des atomes de terres rares induit un moment de  $1.0 \pm 0.2 \mu_B$  sur les sites de Co [41].

## DyCo<sub>2</sub>

Le DyCo<sub>2</sub> préparé par Kowalczyk [15-16] possède une structure de type Cu<sub>2</sub>Mn avec une constante de réseau égale à 7,196 Å. La température de Curie obtenue est 145K. Le moment de saturation ( $\mu^{\text{sat}}$ ) est de 156,1 emu/g qui a été mesuré à la température de 4,2 K.

Selon R.M. Moon [47], la diffraction des neutrons confirme la configuration des moments et permet de supposer l'existence d'un moment magnétique de 1  $\mu_B$  pour les atomes de cobalt. Kowalczyk déduit ainsi un moment magnétique de 9,83  $\mu_B$  par atome de Dy dans l'alliage DyCo<sub>2</sub>. Lors des mesures de la magnétisation en fonction de la température, le DyCo<sub>2</sub> démontre une température de *fixation* ( $T_F$ ). Cette dernière est définie comme le point d'irréversibilité et elle est fonction du champ magnétique appliqué. La température est déterminée là où se séparent les courbes  $M^{\text{ZFC}}$  et  $M^{\text{FC}}$ . L'effet d'irréversibilité pour le DyCo<sub>2</sub> disparaît avec des champs plus élevés que 0,5 Tesla [15]. Il faut noter que ce phénomène d'irréversibilité est habituellement observé dans les systèmes "spin-glass" ou "cluster-glass" [48].

## HoCo<sub>2</sub>

Le HoCo<sub>2</sub> est le seul alliage TRCo<sub>2</sub> dont l'EMC a été publié [38]. Dans cet article, on y présente des résultats de  $\Delta T_{\text{ad}}$  mesurés directement pour des champs magnétiques de 0,5, 2, 4 et 6 Tesla. La valeur maximale obtenue pour 6 Tesla est un  $\Delta T_{\text{ad}} = 5,1$  K à la température de 82 K. L'EMC décroît très rapidement sous la température de 75K.

L'interprétation comporte quelques informations sur le  $\Delta S_{\text{Mag}}$ . La transition est accompagnée d'un grand effet magnétocalorique qui indique une augmentation rapide de  $\Delta S_{\text{Mag}}$ . La valeur du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  mentionnée pour  $T = 82$  K et un champ de 6 Tesla est de 6,4 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ( 22 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

La courbe de chaleur spécifique à champ nul  $C_{P,H=0}$  montre une discontinuité à 77K qui est la température de transition entre les phases ordonnées et désordonnées [49].

## ErCo<sub>2</sub>

L'intermétallique ErCo<sub>2</sub> a été étudié de façon indépendante pour ses propriétés thermiques et magnétiques [17-20, 39-44]. Li, Ogawa et Hashimoto [50] ont démontré les possibilités offertes par le ErCo<sub>2</sub> comme régénérateur magnétique ou comme matériau de réfrigération [51]. De plus, ce composé offre l'opportunité d'étudier les interactions magnétiques complexes telles que la transition métamagnétique des électrons libres 3d en fonction du champ magnétique appliqué [45].

Les mesures de l'effet Mossbauer ont déterminé que  $T_C = 35,7$  K [43] ce qui indique le début de la phase complètement désordonnée, i.e. là où la magnétisation commence à diminuer rapidement. La diffraction des neutrons donne un  $T_C = 39$  K avec un moment magnétique de  $8,9 \pm 0,2 \mu_B$  pour le Er et de  $-1,0 \pm 0,2 \mu_B$  pour le Co [41].

Une double transition a été observée dans l'alliage Er<sub>0.6</sub>Y<sub>0.4</sub>Co<sub>2</sub> [52]. Une transition de phase magnétique du second ordre a lieu à  $T_C^{Er} = 14,5$  K due à l'ordre magnétique instauré dans le sous réseau Er et qui est suivit par une transition du premier ordre à  $T_C^{Co} = 11$  K due au comportement métamagnétique du sous réseau 3d.

## II. 2. 2 Transitions de phases ferromagnétique $\Rightarrow$ antiferromagnétique.



Nishihara et Yamaguchi [53-55] ont observé une transition de phase magnétique du premier ordre *ferromagnétique*  $\rightarrow$  *antiferromagnétique* ( $F \rightarrow AF$ ) pour une augmentation de la température dans le système  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$  dans la plage de concentration de Ta  $0,1 < x < 0,3$ . Wada, Shimamura et Shiga [56] ont publié un article où la composition  $\text{Hf}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Fe}_2$  faisait l'objet de l'étude des propriétés thermiques et de transports. Ils ont noté une très grande et étroite variation de la magnétisation à la température  $T_0 = 155$  K.

Selon les auteurs du même article, l'origine de la transition *ferromagnétique*  $\rightarrow$  *antiferromagnétique* demeure peu claire [56]. Les auteurs précisent qu'il serait intéressant de déterminer la variation d'entropie magnétique sur un tel système démontrant une transition *ferromagnétique*  $\rightarrow$  *antiferromagnétique*.

Les propriétés magnétiques sont très sensibles à la composition comme le démontre la variation de  $T_0$  pour différentes compositions [57]. Herbst, Fuerst et McMichael ont calculé  $\Delta S_{\text{Mag}}$  selon la relation de Maxwell pour obtenir une valeur supérieure à 20 J/kgK pour la composition  $(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})\text{Fe}_{1.98}$  [57].

### **Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>)**

Ce matériau a fait l'objet de trois articles en 1997 pour ses propriétés magnétocaloriques *géantes* [58-60]. Pecharsky et Gschneidner, les auteurs de ces articles, proposent deux transitions à champ magnétique nul dont la première, entre l'état paramagnétique et ferromagnétique, se situe à 299 K et une seconde transition du premier ordre à 276 K entre des structures ferromagnétiques différentes ( I et II ). Ces températures de transition à champ nul proviennent de la courbe de chaleur spécifique  $C_{P,H=0}(T)$ .

Selon ces articles, le Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) démontre un effet magnétocalorique supérieur à celui du gadolinium. En effet, le Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) montre un  $\Delta S_{Mag}$  d'environ 18 J/kgK et d'environ 14 J/kgK pour des variations de champs magnétiques de 0-5 Tesla et 0-2 Tesla respectivement. Ces maxima de  $\Delta S_{Mag}$  se situent à la température de 275 K. Pour les mêmes variations de champs magnétiques, le gadolinium offre des  $\Delta S_{Mag}$  de  $\cong 9,5$  J/kgK et  $\cong 5$  J/kgK à la température de 293 K. De plus, le  $\Delta T_{ad}$  du Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) est 30 % plus grand que celui du Gd en ayant des  $\Delta T_{ad}$  de l'ordre de 15 K et 7,5 K pour des  $\Delta H$  de 5 Tesla et 2 Tesla. Le gadolinium offre des  $\Delta T_{ad}$  de 11,5 K et de 5,5 K pour des  $\Delta H$  mentionnés précédemment.

Les compositions Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>, avec x pouvant varier de 0 à 1, démontrent des températures de transitions allant de 20 K à 275 K. Cette propriété est intéressante puisqu'elle permet d'exploiter l'EMC sur une grande plage de température dans la même famille d'alliage en variant seulement la composition du matériau [59].

En supposant que le Fe-Rh possède un EMC comparable au Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>), ce dernier est beaucoup plus adéquat à l'utilisation de la réfrigération magnétique. Les raisons de ce choix sont: (1) le Rh coûte 120 000\$ /kg en comparaison avec le Gd (120 \$/kg) et (2) l'EMC du Fe-Rh montre une forte irréversibilité dans un champ magnétisant et démagnétisant selon la référence [59].

### II. 3 Justification des matériaux choisis pour l'étude de l'EMC.

Nous avons choisi d'étudier les intermétalliques  $\text{TRCo}_2$  pour leur TPPO entre les états ferromagnétiques et paramagnétiques qui est accompagnée d'une transition métamagnétique lorsque des champs magnétiques sont appliqués. Il existe très peu de résultats expérimentaux sur l'EMC lors d'une TPPO entre les phases ferromagnétique et paramagnétique. La comparaison des propriétés magnétocaloriques des systèmes  $\text{TRCo}_2$  et ceux des systèmes démontrant une transition du second ordre peut révéler de nouvelles informations sur l'EMC.

Les intermétalliques  $\text{TR}(\text{Ni ou Al})_2$  ont été utilisés pour la comparaison et la justification des méthodes expérimentales étant donné qu'il existe quelques résultats magnétocaloriques de ces matériaux dans la littérature [10-12,17].

L'EMC du matériau  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$  a été étudié due à l'attention qu'il a créée lors de l'évaluation sommaire du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  (20 J/kgK pour un  $\Delta H$  de 0,9 Tesla) provenant de la publication de J. F. Herbst et al. [57]. Les auteurs demeurent prudents quant à la valeur réelle de ce  $\Delta S_{\text{Mag}}$  et ils mentionnent très bien la possibilité qu'elle puisse être erronée. Une étude approfondie de ce composée est donc indispensable pour clarifier son EMC.

Selon les publications de V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner [58-60], le  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  démontre le plus grand EMC surpassant même le Gd et le Fe-Rh. Par contre, les transitions magnétiques (ou métamagnétiques) mentionnées dans ces publications, sont interprétées *superficiellement* en laissant des lacunes au niveau de l'interprétation magnétique. Finalement, le  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  fera l'objet de mesures de  $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$  et d'aimantation détaillées qui permettront de vérifier l'effet géant et de décrire la nature précise des transitions magnétiques.

## CHAPITRE III

### PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

#### III. 1 Fabrications et contrôle de qualité des échantillons.

##### III. 1. 1 Calcul de masse des composantes pour les intermétalliques.

Deux métaux A et B forment des composés intermétalliques si la structure donnée est liée à une stœchiométrie bien définie:  $AB_3$ ,  $AB$ ,  $A_2B$  etc. et les atomes A et B possèdent des positions précises dans la structure périodique (alliage ordonné). Les composés intermétalliques sont des alliages spéciaux, mais pas des composés dans le sens chimique. Ils sont différents des alliages généraux par leurs compositions bien précises et se forment selon une gamme de composition très étroite.

La quantité nominale de la composante A est calculée à partir de la relation:

$$\%weight\_A = \frac{rapA * masseA * 100}{(rapA * masseA) + (rapB * masseB)} \quad (III-1)$$

où  $rapA$  est le rapport de  $x/(x+y)$  de l'intermétallique de composition  $A_xB_y$  et  $masseA$  est la masse atomique de l'atome A. Il suffit de faire le même calcul pour la composante B.

Une scie à diamant a été utilisée pour obtenir précisément chacune des quantités calculées. Les masses des composantes sont obtenues avec une précision de  $\pm 0,000\ 05$  g. Les matériaux étudiés sont des intermétalliques dans la stœchiométrie  $TRMT_2$  (TR = Terres Rares et MT = Métaux de Transition). Les composantes de départ possèdent une pureté d'au moins 99,9%.



### III. 1. 2 Technique de fusion par four à arc électrique.

Lors de la fabrication des alliages intermétalliques, la température doit être suffisante pour atteindre les divers points de fusion. Ces derniers se situent près de 1500 K pour les composantes utilisées. Il est crucial de connaître toutes les températures de fusion des composantes et des composés désirés car il importe de bien ajuster la tension de l'arc électrique. Cette précaution évite la perte de matière par évaporation de l'élément ayant la plus basse température de fusion et assure que toutes les composantes sont en phase liquide.

Tableau III. 1. Tableau des densités, points de fusion, résistivité et des chaleurs latentes de fusion des composantes utilisées pour la fabrication des intermétalliques.<sup>1</sup>

Composés	Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 20°C	Point de fusion (°C)	Résistivité (μΩcm) à 20°C	Chaleur latente de fusion (J/g)
Al	2.70	660	2.67	388
Co	8.90	1495	6.34	263
Ni	8.90	1453	6.9	292
Gd	7.90	1313	134	99
Dy	8.54	1412	91	105
Ho	8.80	1474	94	104
Er	9.05	1529	86	103
ErCo <sub>2</sub>	-	1355	-	-
DyCo <sub>2</sub>	-	1275	-	-
HoCo <sub>2</sub>	-	1330	-	-
DyNi <sub>2</sub>	-	1258	-	-
DyAl <sub>2</sub>	-	-	-	-
GdNi <sub>2</sub>	-	1010	-	-

<sup>1</sup> *Metals Handbook*, édité par Howard E. Boyer, Timothy L. Gall., édition Metals Park, Oh : American Society for Metals, 1985.

L'appareil utilisé pour obtenir la fusion est le four à arc électrique de type 5SA de la compagnie *Centorr Vacuum Industries*. Comme l'indique la *figure III.1*, le four est constitué de plusieurs parties: La partie supérieure comprend une cathode (1) insérée dans un support (2) qui peut être manipulé manuellement. La partie inférieure (anode) comporte une ouverture (3) donnant accès à la chambre de fusion (4) où l'arc électrique sera instauré sur les composantes. Les sections supérieures et inférieures sont isolées électriquement et traversées par un système de refroidissement à l'eau (5). Finalement, il y a un système de pompage et de circulation de gaz (6) pour la réalisation de la fusion sous atmosphère neutre (argon).

L'arc s'amorce en touchant la section du bas avec l'électrode et il est dirigé vers les composantes qui atteignent ainsi des températures assez élevées se liquéfier. Le processus de fusion se fait sous atmosphère contrôlée (argon) pour minimiser la quantité d'oxygène ou de gaz réactifs dans la structure du matériau. Une suite de trois pompages et ajout d'argon favorise l'élimination de l'oxygène à l'intérieur de la chambre à fusion.

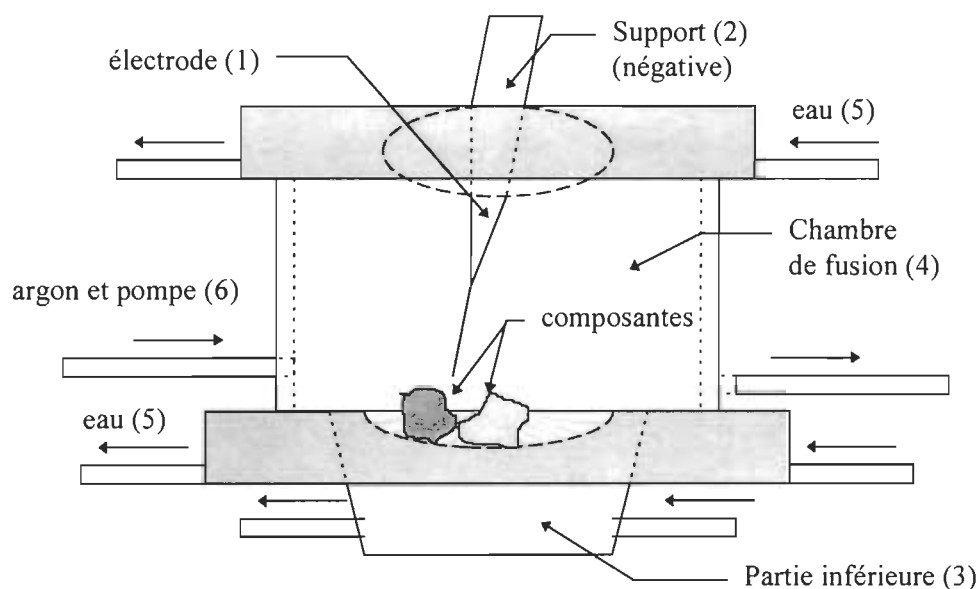


Figure III. 1. Schéma du four à arc électrique.

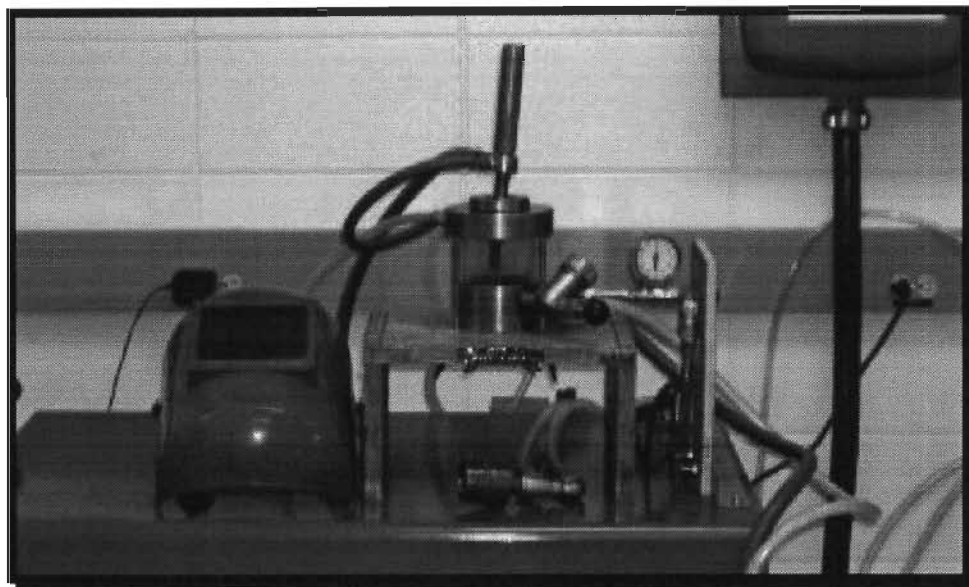


Figure III. 2. Photographie du four à arc électrique.

En mesurant la masse initiale (addition des masses de chacun des composantes) et la masse finale de l'échantillon, il est possible d'évaluer la qualité du matériau. Tous les échantillons produits avaient des différences négligeables (moins de 0,5%) entre ces deux masses. On peut conclure que la composition du matériau est égale à la composition nominale.

De plus, les matériaux ont été soumis à l'examen métallographique. A l'aide d'un microscope optique, la surface des échantillons est observée après avoir subi une attaque chimique. Cette technique macropscopique procure un moyen de déterminer si plusieurs phases cristallographiques sont présentes dans les matériaux.

### III. 1. 3 Spectres de diffraction des rayons X.

Avant de procéder à l'analyse magnétique, nous devons nous assurer de la structure des matériaux. En utilisant la technique de diffraction des rayons X, il nous est possible de vérifier que tous les échantillons analysés dans ce travail possèdent un seul type de structure (monophasé) et que ceux-ci correspondent à la stœchiométrie donnée. La théorie de la diffraction des rayons X ne sera pas décrite en détail puisqu'elle est raisonnablement bien exposée ailleurs [61, 62] et ce travail utilise les concepts au niveau de vérification seulement.

Par contre, il est essentiel de mentionner les manipulations nécessaires pour obtenir les spectres de diffractions. D'abord, l'échantillon est réduit sous forme de poudre avec l'aide d'un broyeur. Le temps de broyage est de deux minutes, ce qui est suffisant pour obtenir l'effet aléatoire d'orientation des structures sans les détruire.

L'échantillon est ensuite introduit dans le diffractomètre (de la compagnie Rigaku) où il est soumis à des rayons X intenses produits par une source de cobalt (tension de 40 kV et 30 mA). La diffraction des rayons X est captée par un détecteur qui se déplace de l'angle 0 à 180° autour de l'échantillon.



Figure III. 3. Photographie du diffractomètre à rayons X.

### III. 1. 4 Contrôle de qualité des structures par diffraction des rayons X.

L'analyse des spectres de diffractions des rayons X est relativement simple grâce au logiciel *Jade* et à la banque de données *PDF-2 Database Sets 1-44* de la compagnie *International Centre for Diffraction Data*. Les figures de l'Annexe I présentent les spectres expérimentaux et les spectres obtenus par d'autres laboratoires. Ces derniers font partie de la banque de données et procurent un moyen de comparaison rapide.

Les figures comportent quatre sections. La première (supérieure) est le spectre expérimental et les trois dernières sections (banque de données) représentent le spectre de la structure de l'intermétallique désiré et les spectres des composantes.

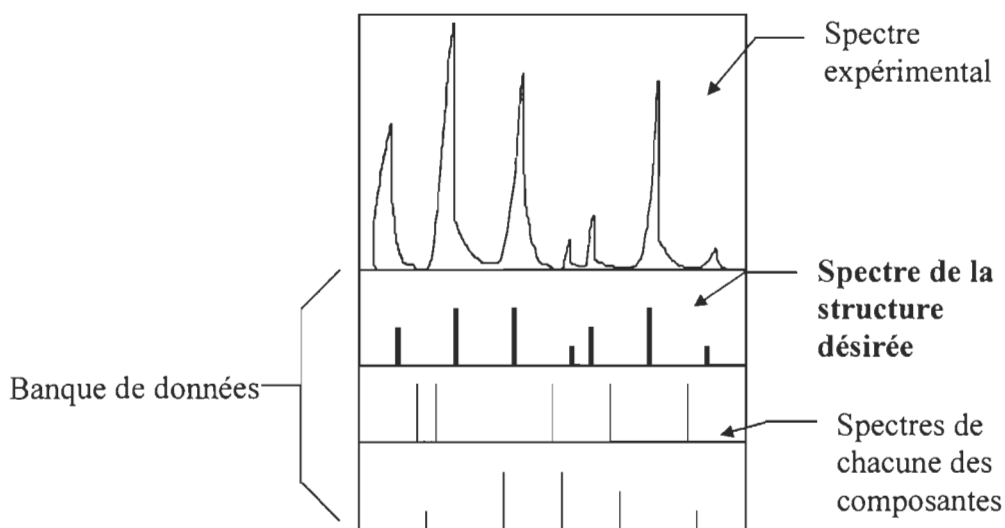


Figure III. 4. Schéma des figures des spectres de diffraction des rayons X ( Annexe I ).

Comme le montre la *figure* III. 4, la comparaison entre les spectres de diffraction est un moyen adéquat pour vérifier la structure. De cette façon, il est possible de déterminer si le matériau est monophasé ou s'il y a coexistence d'une seconde phase.

## **III. 2 Mesures expérimentales**

### **III. 2. 1 Mesure magnétique avec le magnétomètre SQUID**

La plupart des mesures expérimentales ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre équipé d'un système utilisant le principe SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de la compagnie Quantum Design. Le système SQUID est reconnu pour être l'instrument de mesure des moments magnétiques le plus précis. Le magnétomètre utilisé comporte aussi un système de contrôle de la température dont la source froide est le réservoir d'hélium liquide (4,2 K). Les propriétés techniques du magnétomètre sont; l'aimant supraconducteur produisant un champ magnétique jusqu'à 7 Tesla, une stabilité de la température de 4,2 K ( $\pm 0,01$  K) à 325 K (0,1 K) et une détection de moment magnétique possible de  $\pm 2$  emu (electromagnetic units) avec sensibilité de  $10^{-8}$  emu.

Les échantillons utilisés pour les mesures possèdent des masses entre 0,0080 g et 0,0150 g dont la forme est rectangulaire. La plus grande longueur est orientée selon la direction du champ magnétique appliqué. Cette forme de l'échantillon minimise le facteur démagnétisant. Il est possible de calculer ce facteur pour des ellipsoïdes mais le calcul devient rapidement compliqué lorsque l'on varie les formes [63]. La précision de la coupe des échantillons est assurée par l'utilisation de la scie à diamant.

Le magnétomètre permet d'effectuer des mesures de moments magnétiques en fonction de la température et du champ magnétique appliqué en gardant l'un ou l'autre constant.

### III. 2. 2 Mesure magnétothermique avec le magnétomètre PPMS

Le PPMS (Physical Property Measurement System) est un appareil pouvant mesurer diverses propriétés physiques en fonction du champ magnétique et de la température. Des composantes ont été ajoutées à cet appareil pour obtenir un système automatisé mesurant directement la variation adiabatique de la température ( $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$ ). Les manipulations et l'exploitation de ce système sont présentées dans un article paru à l'été 1997 [64]. Il est maintenant possible d'obtenir des valeurs directes de  $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$  selon des variations de champs magnétiques allant jusqu'à 9 T et ceci, pour des températures entre 20 K et 330 K. Les échantillons doivent posséder des masses entre 2 et 5 grammes pour mesurer l'EMC. Si la masse du matériau était trop grande, la force que produit le champ magnétique sur ce dernier serait trop grande et le déplacerait de sa position de mesure.

Selon la *Figure III.5*, la distance parallèle à l'axe des températures et entre  $S_1(T_1, H_1)$  et  $S_2(T_2, H_0)$  ( $S_1$  et  $S_2$  possèdent la même valeur), représente le  $\Delta T_{\text{ad}}$ . Doit-on donner cette valeur à la température  $T_1$  ou  $T_2$  selon un graphe de  $\Delta T_{\text{ad}}$  en fonction de la température? Selon la littérature [4], les courbes sont données en magnétisation par défaut, i.e.  $\Delta T_{\text{ad}}$  en fonction de  $T_2$ . Par contre, étant donné que les mesures directes de  $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$  sont plus facilement réalisables en démagnétisation, certains graphes sont donnés en démagnétisation [10], i.e.  $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$  en fonction de  $T_1$ . Nos résultats seront présentés en fonction des températures  $T_2$ .

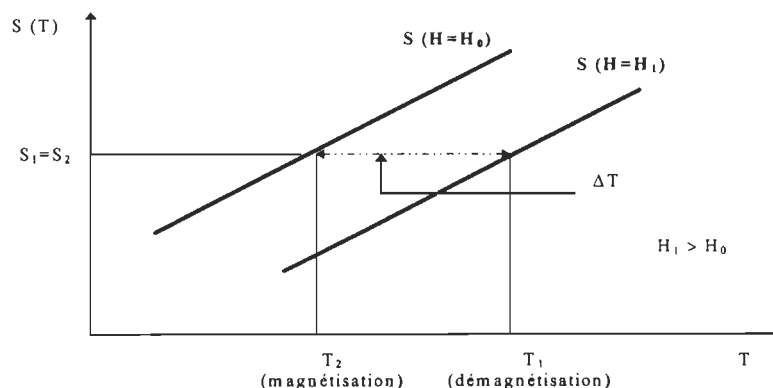


Figure III. 5. Schéma typique d'un graphe entropie en fonction de la température pour un système démontrant l'EMC.

### III. 2. 3 Mesures permettant d'obtenir le $\Delta T_{ad}$

Les mesures expérimentales pour l'étude de l'EMC des matériaux sont:

- Courbes de chaleur spécifique  $C_{P,H}(T)$  en fonction de la température et du champ magnétique appliqué pour déduire le  $\Delta S_{Mag}$  et le  $\Delta T_{ad}$ .
- Courbes de magnétisations isothermes en fonction du champ magnétique appliqué  $M(H)$  à des températures aux environs de la température de transition pour calculer le  $\Delta S_{Mag}$  si et seulement si la magnétisation  $M$  représente le paramètre d'ordre magnétique.

En fait, il existe trois méthodes pour obtenir l'EMC ( $\Delta T_{ad}$ ).

(1) La première consiste à mesurer plusieurs courbes de chaleurs spécifiques à différentes valeurs de champs magnétiques. Il faut par la suite, calculer les courbes d'entropie selon les relations I-25 et I-26. Pour déduire les  $\Delta T_{ad}$ , les distances parallèles à l'axe des températures et entre les courbes d'entropie doivent être évaluées. Cette méthode est coûteuse en temps (mesure des courbes de  $C_{P,H}$ ) et doit être effectuée en dernier recours malgré sa fiabilité.

(2) Dans les laboratoires ayant aussi un magnétomètre et le calorimètre à basse température, la seconde méthode consiste à obtenir la courbe d'entropie en absence de champ magnétique et de mesurer les courbes de magnétisation  $M(H)$  pour des températures près de la transition où l'EMC est non négligeable. Il est alors possible de calculer la variation d'entropie magnétique produit par l'application d'un champ d'intensité  $H$  selon l'équation I-24. Cette variation est additionnée ( $\Delta S_{Mag}$  négatif) à la courbe d'entropie à champ nul pour donner la courbe d'entropie à champ magnétique d'intensité  $H$ . Cette méthode est beaucoup plus rapide car elle requière seulement une courbe de chaleur spécifique  $C_{P,H=0}$  et quelques courbes de magnétisation  $M(H)$ .

Pour les transitions de phases du premier ordre, *cette technique n'assure pas des résultats corrects* car la magnétisation  $M$  mesurée ne représente pas toujours le comportement du paramètre d'ordre. Puisque le  $\Delta S_{Mag}$  est calculé selon les courbes de  $M$



et des relations de Maxwell, il en résulte un artéfact dans l'évaluation du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  par conséquent dans le  $\Delta T_{\text{ad}}$ .

Finalement, (3) la troisième méthode est la mesure *directe* du  $\Delta T_{\text{ad}}$ . En effet, il est maintenant possible d'obtenir des mesures automatisées du  $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$  en fonction de la température et du champ magnétique [64]. L'erreur des mesures est de 10% au maximum. Une mesure expérimentale directe donne un moyen efficace de vérification des méthodes de calculs du  $\Delta T_{\text{ad}}$ . Les mesures prises selon cette technique donnent d'excellents résultats avec un échantillon de Gd [64] (*Chapitre IV.3.1*). Ce dernier est le matériau de référence [4], pour conclure à la fiabilité de l'appareil mesurant le  $\Delta T_{\text{ad}}$  directement. De ce fait, les mesures prises directement peuvent être une référence pour le  $\Delta T_{\text{ad}}$  *réel* et ainsi donner un point de comparaison solide.

### III. 3 Méthodes numériques

Ce travail comporte des propriétés physiques qui ont été calculées selon des intégrales provenant de la théorie. Puisque nous avons des données expérimentales discrètes, ces intégrales sont transformées en sommation.

Les calculs de la variation d'entropie magnétique sont obtenus à partir de la relation suivante [32]:

$$\Delta S_{\text{Mag}} = \mu_0 \int_0^H \left( \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_{P, H} dH \Leftrightarrow \Delta S_{\text{Mag}}(\bar{T}_i, H_{\text{max}}) \approx \frac{1}{\{\Delta T_i\}} \sum_{k=1}^K \Delta M(\bar{T}_i, H_k) \Delta H_k$$

$$\text{où } \bar{T}_i = (T_{i+1} + T_i) / 2 ;$$

$$\Delta T_i = T_{i+1} - T_i ;$$

$$\Delta M(T_i, H_k) = M(T_{i+1}, H_k) - M(T_i, H_k) ;$$

$$\Delta H_k = H_{k+1} - H_k \text{ et } H_K = H_{\text{max}}$$

Le  $\Delta H$  est choisi constant à 0,175 Tesla et l'incrément du  $\Delta T$  est habituellement de 2,5 K pour les points se situant très près de la transition. L'évaluation de l'erreur sur la valeur du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  est de  $\pm 7,5 \%$  qui résulte principalement du calcul numérique.

## CHAPITRE IV

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

Ce chapitre réunit les résultats expérimentaux qui ont été réalisés tout au long de ce travail. Les propriétés physiques ciblées sont la variation d'entropie magnétique ( $\Delta S_{\text{Mag}}$ ) calculée à partir des courbes d'aimantation et de la variation adiabatique de la température mesurée de façon directe ( $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$ ). Ces résultats sont quantitatifs car ils possèdent des valeurs précises à certaines températures.

D'autres résultats expérimentaux seront aussi présentés tels que les susceptibilités selon un refroidissement avec/sans champ magnétique appliqué ( $\chi^{\text{FC}} / \chi^{\text{ZFC}}$ , ZFC: *zero field cooled* et FC: *field cooled*). Ces résultats sont plutôt qualitatifs (déterminent la nature et température de transition) et ils sont préliminaires aux mesures de l'aimantation (M vs H).

Les comportements magnétiques sont soumis à deux variables qui sont la température et le champ magnétique appliqué. Il est possible de contrôler ces deux facteurs expérimentalement et ainsi de garder l'un constant tout en étudiant l'influence de l'autre sur la magnétisation (M).

#### IV. 1 Comportements de la susceptibilité des systèmes TRMT<sub>2</sub>.

Lors de l'étude de la susceptibilité ( $\chi$ ), il existe trois plages de températures dont il faut tenir compte. Il s'agit des hautes températures  $\chi(T)$  où  $T \gg T_C$ , des températures près de la transition  $T \cong T_C$  et des basses températures  $T \ll T_C$ . Pour les températures plus hautes que la transition, la loi de Curie-Weiss s'applique et permet d'obtenir la constante de Curie ayant une valeur compatible avec la concentration d'atomes magnétiques et le paramètre Weiss ( $\theta$ ) qui possède les unités de température (*relation I-4*). L'analyse du comportement de  $\chi$  aux autres températures est beaucoup plus intuitive tout en sachant qu'elle possède des comportements typiques selon les phases magnétiques présentes à ces températures (Tableau I.1).

Le Tableau IV.1 montre les paramètres obtenus selon la loi de Curie-Weiss. Le moment atomique effectif ( $p_{\text{eff}}$ ) des atomes de terres rares peut être déterminé de la constante de Curie ( $C$ ) et des compositions en utilisant des relations bien connues [63]. Les valeurs de  $p_{\text{eff}}$  sont en accord avec les valeurs pour les atomes de terres rares ce qui indique que la composition réelle de l'échantillon est égale à la composition nominale.

Tableau IV.1. Moments atomiques effectifs théoriques, moments atomiques des atomes de terres rares et le paramètre expérimental de Weiss des matériaux étudiés TRMT<sub>2</sub>.

Échantillon	$\Theta$ (K) $\pm 3K$	$p_{\text{eff}}$ expérimentale ( $\mu_B$ ) $\pm 4\%$	$p_{\text{eff}}$ théorique ( $\mu_B$ )
GdNi <sub>2</sub>	80	7,8	7,94
DyAl <sub>2</sub>	57	10,6	10,64
DyNi <sub>2</sub>	21	10,4	10,64
DyCo <sub>2</sub>	138	10,3	10,64
HoCo <sub>2</sub>	78	9,8	10,6
ErCo <sub>2</sub> (A)	37	8,8	9,6

### IV. 1. 1 Susceptibilité du DyCo<sub>2</sub>.

La *figure* IV.1.1 (a) représente la susceptibilité ZFC et FC avec un champ magnétique appliqué de 0,01 Tesla. Les deux courbes sont différentes sous la température  $T_F$  selon un refroidissement initial avec ou sans champ. Le comportement des courbes ZFC et FC est typique d'un système *spin-glass* mais le DyCo<sub>2</sub> possède une structure bien ordonnée et ne peut être interprété comme un système *spin-glass*.

La courbe ZFC démontre un *plateau* de la température  $T_F = 134 \text{ K} \pm 2,5 \text{ K}$  (0,01Tesla) jusqu'à une autre température plus basse près de 40 K. Par la suite, la magnétisation diminue de façon abrupte pour atteindre une valeur nulle. Par contre, la courbe FC demeure plus ou moins stable avec une légère augmentation sur la même plage de température où se situe le plateau de la courbe ZFC.

La *figure* IV.1.1 (b) montre que  $T_F$  est absente pour une valeur de champ de refroidissement  $\geq 1$  Tesla. Selon Kowalczyk [15-16], le champ critique maximal est dans les environs de 0,5 Tesla. De plus, la forme des deux courbes est semblable à la forme de la courbe FC (*figure* IV.1.1 (a)).

Si l'on admet que le cobalt est magnétique lorsque les moments magnétiques des atomes TR sont dans l'état ordonné [17,19,26], il est possible de décrire le comportement

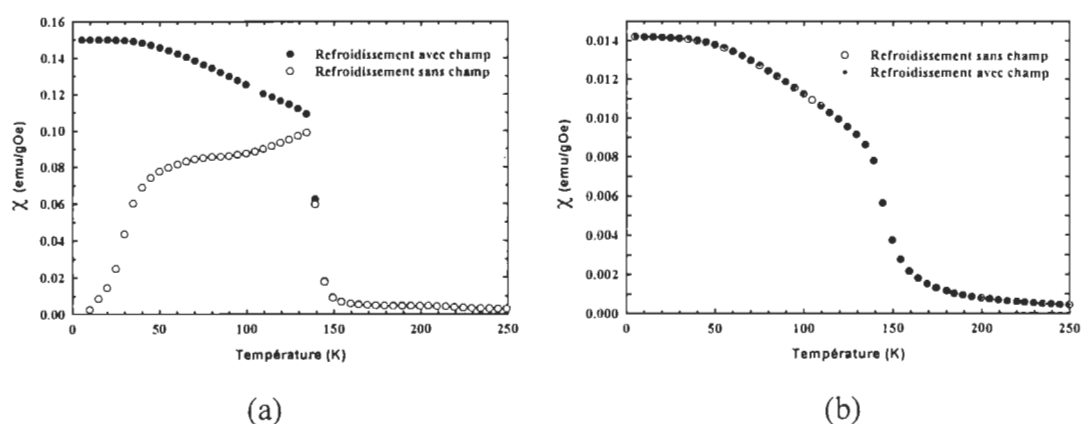


Figure IV. 1. 1. Comportement de la susceptibilité du DyCo<sub>2</sub> selon un champ magnétique de 0,01 T (a) et 1 T (b) pour un refroidissement FC(●)/ZFC(○).

de la susceptibilité selon un refroidissement avec ou sans champ. De plus, lorsque les atomes de cobalt sont magnétiques, ils possèdent une configuration antiferromagnétique par rapport aux moments des atomes de terres rares à champs nuls ou faibles.

Pour expliquer la très faible valeur de magnétisation aux basses températures, A. Kowalczyk [19] mentionne que c'est probablement une conséquence des domaines magnétiques orientés aléatoirement. Lorsque l'échantillon est refroidi dans un champ assez fort, l'énergie donnée au système est suffisante pour surpasser l'énergie d'anisotropie et les domaines s'orientent dans la direction du champ magnétique appliqué.

Une autre interprétation est aussi possible. Pour un champ magnétique  $< 0,5$  Tesla et selon le processus ZFC, la transition métamagnétique a bien lieu mais elle n'est *pas complète*. C'est à dire que le champ interne de polarisation, créé par l'ordre colinéaire des moments de Dy, n'est pas assez intense. En effet, on sait que la structure magnétique du Dy pur est de type hélicoïdal [30]. Un champ critique doit être appliqué pour instaurer l'ordre colinéaire ferromagnétique des moments. Dans le  $\text{DyCo}_2$ , les sites d'atomes de Co stabilisent l'interaction entre les moments magnétiques localisés des atomes de Dy. À basses températures, les moments Dy sont *fixés* selon des directions plus ou moins aléatoires donnant une faible magnétisation et les champs faibles n'offrent pas l'énergie nécessaire pour aligner les moments.

Lors du processus FC, les moments magnétiques du Dy sont alignés dans la direction du champ qui est suivi par l'*alignement* des atomes de Co après avoir atteint la température de transition. Suite à une diminution de la température, l'alignement s'améliore car l'énergie thermique diminue. Des champs assez forts auront la possibilité d'aligner les moments, même selon le processus ZFC. Le Dy à l'état pur démontre aussi cet effet ZFC/FC qui est produit probablement par l'anisotropie magnétocristalline des structures hélicoïdales ou la polarisation des électrons de conduction. La forte valeur d'anisotropie des intermétalliques augmente l'effet.

#### IV. 1. 2 Susceptibilité du $\text{HoCo}_2$ .

La *figure* IV.1.2 représente la susceptibilité avec un champ magnétique appliqué de 0,01 Tesla. On remarque le même comportement qualitatif que le  $\text{DyCo}_2$  mais il existe une *transition* aux environs de 15 K qui maintient la susceptibilité non nulle. La courbe de la chaleur spécifique à champ nul démontre aussi cette *transition* à 16 K [49]. Elle présente aussi une discontinuité (pic) à 77 K qui est caractéristique d'une transition de phase magnétique du premier ordre ( phase ordonnée à paramagnétique). Lorsqu'il y a présence d'un champ magnétique, la transition doit s'établir à plus haute température. Le pic obtenu à 77 K par la courbe de chaleur spécifique à champ nul représente la température minimale où l'on peut observer la transition. La courbe de la susceptibilité est caractéristique d'une transition du premier ordre, due à la courte plage de température où s'effectue la grande variation de la  $\chi$  (T) (*Figure* I.8). Le comportement de la susceptibilité aux environs de 15 K est en réalité causé par une réorientation de l'axe de facile aimantation qui est [110] sous 14 K et de [100] entre 14 K et 78 K. Ce changement est attribuable aux effets du champ cristallin sur les électrons 4f des atomes  $\text{Ho}^{3+}$  [22].

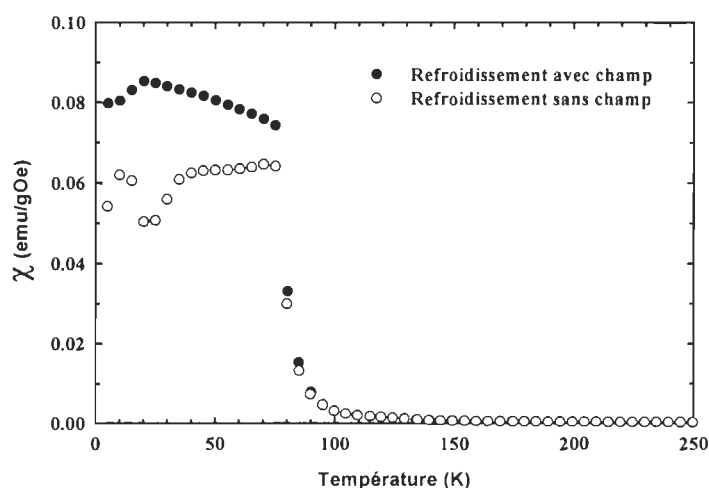


Figure IV. 1. 2. Comportement de la susceptibilité du  $\text{HoCo}_2$  selon un champ magnétique de 0,01 T pour un refroidissement FC(●) / ZFC(○).

### IV. 1. 3 Susceptibilité du $\text{ErCo}_2$ .

Une attention toute particulière a été apportée à ce composé car il semble être le plus prometteur pour son effet magnétocalorique. En plus des mesures de  $\chi$  (T), la dépendance en fonction du champ magnétique a été aussi étudiée. Le comportement de la magnétisation mesurée peut être alors étudié selon deux variables, i.e. la température et le champ magnétique appliqué.

La figure IV.1.3 montre les courbes de  $\chi$  (T,H) pour des champs magnétiques de 0,01, 0,05, 0,1 et 0,5 Tesla. La susceptibilité a été mesurée pour des champs plus élevés et démontre le même comportement que la courbe à 0,5 Tesla (par normalisation). Cette dernière montre un plateau débutant à  $\cong 30$  K jusqu'à la température 5 K. Il en est ainsi pour des champs appliqués de 1 et 2 Tesla. Par contre, pour des champs plus faibles, le comportement de la  $\chi$  est très intéressant à l'intérieur de la plage de température 30 K - 42 K. Les courbes selon ZFC et FC sont différentes pour des champs plus petits que 0,5 Tesla. On sait que le moment du cobalt est présent si et seulement si l'ordre des moments des atomes de terres rares est instauré pour créer un effet de polarisation.

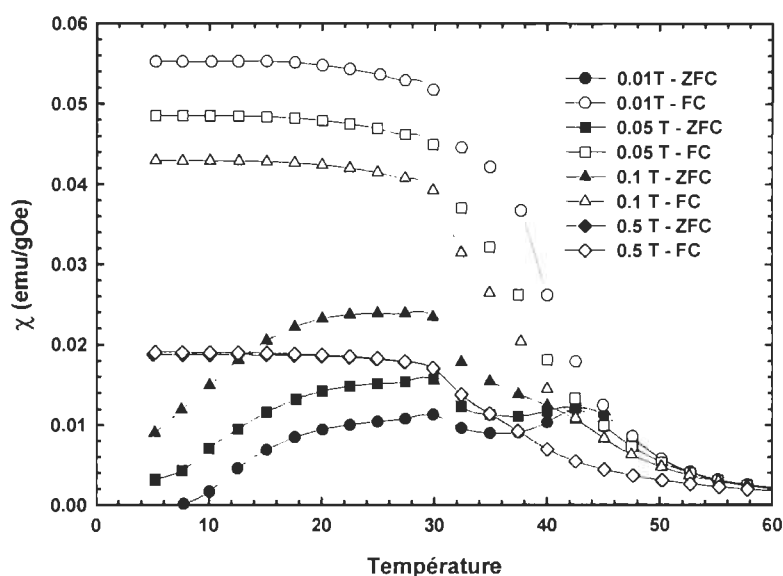


Figure IV. 1. 3. Comportement de la susceptibilité de  $\text{ErCo}_2$  selon plusieurs champs magnétiques pour un refroidissement FC(●)/ZFC(○).



A faibles champs et sous conditions ZFC, l'ordre des moments de Er n'est pas complet. Le moment de cobalt est induit par le champ d'échange entre les atomes de Er et ces moments induits influence le champ d'échange à son tour.

Dès que l'ordre des moments des atomes de Er s'installe, les directions de ces derniers sont fixées par les atomes de Co.

Sous conditions FC, le champ lors du refroidissement a pour effet d'aligner les moments (provoquer l'ordre) à plus hautes températures, i.e. avant que l'effet de stabilisation du Co se produise. La courbe  $M^{FC}_{0.01\text{Tesla}}$  de la *figure IV. 1.3* montre l'effet de stabilisation pour une température près de 35 K.

#### IV. 1. 4 Susceptibilité des systèmes TR( Al ou Ni )<sub>2</sub>.

Pour déterminer la température de transition des intermétalliques DyAl<sub>2</sub>, DyNi<sub>2</sub> et GdNi<sub>2</sub>,  $\chi$  a été mesurée selon le processus ZFC et FC (*Figure IV.1.4*). Selon ces courbes, il est possible de déterminer la plage de température où les courbes de M vs H doivent être mesurées. Des différences entre les courbes  $\chi$  mesurées selon FC/ZFC sont observables pour les échantillons de DyAl<sub>2</sub> et DyNi<sub>2</sub>. On suppose que la structure magnétique de ces matériaux n'est pas complètement colinéaire pour un champ appliqué de 0.01 T. Par contre, le GdNi<sub>2</sub> ne montre aucune différence entre les courbes  $\chi$  mesurées selon FC/ZFC et l'on suppose un ordre colinéaire qui pourrait être l'ordre ferromagnétique des moments localisés des atomes de Gd.

Le comportement des courbes de susceptibilité ZFC à basses températures pour le DyAl<sub>2</sub> et le DyNi<sub>2</sub> est relié à l'ordre des moments magnétiques du Dy. Ces moments localisés ne forment pas un ordre colinéaire comme les moments de Gd dans le GdNi<sub>2</sub>. Il faut noter que le nickel n'est jamais magnétique dans les alliages TRNi<sub>2</sub> [17]. Le comportement de la  $\chi$  à faible champ, lorsque T tend vers zéro, est semblable au comportement de la  $\chi$  pour les systèmes TRCo<sub>2</sub> pour les mêmes conditions.

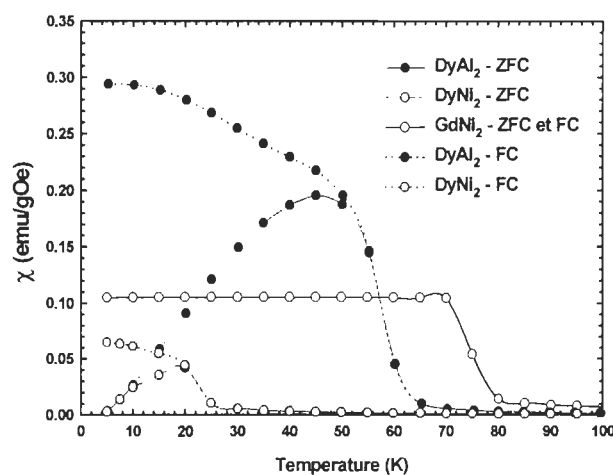


Figure IV. 1. 4. Comportement de la susceptibilité des alliages TRNi<sub>2</sub> selon un champ magnétique de 0.01 T pour ZFC/FC.

## IV. 2 Variations d'entropie magnétique calculées ( $\Delta S_{\text{Mag}}$ ).

Les variations d'entropie magnétique montrées dans ce chapitre ont été calculées à partir de la *relation* (I-24). Nous savons maintenant que l'utilisation de cette relation apporte certains problèmes lors de l'évaluation du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  pour des transitions de phases magnétiques du premier ordre. La présentation des graphes obtenus n'est pas corrigée, i.e. que les courbes sont montrées telles qu'elles ont été évaluées selon la *relation* (I-24). Cependant, l'usage de cette relation est vérifiée pour les échantillon démontrant un TPSO ( $\text{DyAl}_2$ ,  $\text{DyNi}_2$  et  $\text{GdNi}_2$ ).

L'évaluation du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  sera effectuée pour les échantillons  $\text{TRCo}_2$  et aussi pour l'alliage  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ . Ce dernier possède une transition totalement différente de celles montrées par les systèmes  $\text{TRCo}_2$ . Il s'agit d'une transition ferromagnétique (F) à antiferromagnétique (AF) selon une augmentation de température et elle s'effectue par transition de phase du premier ordre [56].

Le  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$  et le  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  possèdent des transitions abruptes qui semblent provenir de la même origine, i.e. des transitions de phases magnétiques du premier ordre entre les états F (basses températures) et AF (hautes températures). Lors de ces transitions, la magnétisation subit une très grande variation en fonction de la température. Ces variations abruptes impliquent des discontinuités mathématiques lors de l'évaluation des quantités physiques.

Une interprétation de ce qui vient d'être mentionné sera donnée car des impacts majeurs sont présentement en jeux dans le domaine de recherche sur l'EMC. En effet, certains laboratoires obtiennent des variations d'entropie magnétique *géante* [58-60] qui ont été calculées selon la relation de Maxwell lors de TPPO.

Les variations d'entropie magnétique des alliages  $\text{ErCo}_2$  et  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  seront présentée dans les *section* IV.4 et IV.5.

#### IV. 2. 1 Variation de l'entropie magnétique pour le $\text{GdNi}_2$ , $\text{DyAl}_2$ et $\text{DyNi}_2$ .

Les alliages de cette section sont toujours des intermétalliques mais ils démontrent une transition magnétique du second ordre. La *figure* IV.2.1 (a) montre le  $\Delta S_{\text{Mag}}$  du  $\text{DyAl}_2$ . La valeur maximale pour un  $\Delta H$  de 7 Tesla est de 22,6 J/kgK et se situe à la température de  $56 \text{ K} \pm 2,5 \text{ K}$ . En comparant les courbes obtenues par d'autres laboratoires (*figure* (b)), nos résultats sont semblables à ceux obtenus par Hashimoto [10]. Par contre, la courbe de  $\Delta S_{\text{Mag}}$  qui provient du laboratoire AMES [11] est déplacée vers de plus hautes températures d'environ 10 K.

Pecharsky et Gschneidner mentionnent que leur échantillon est plus pur ( Er: 99,9+ wt% et Al: 99,99 wt%), ce qui résulte en une augmentation en température du point de transition et ainsi du maximum  $\Delta S_{\text{Mag}}$  [12]. La pureté d'un composé doit également

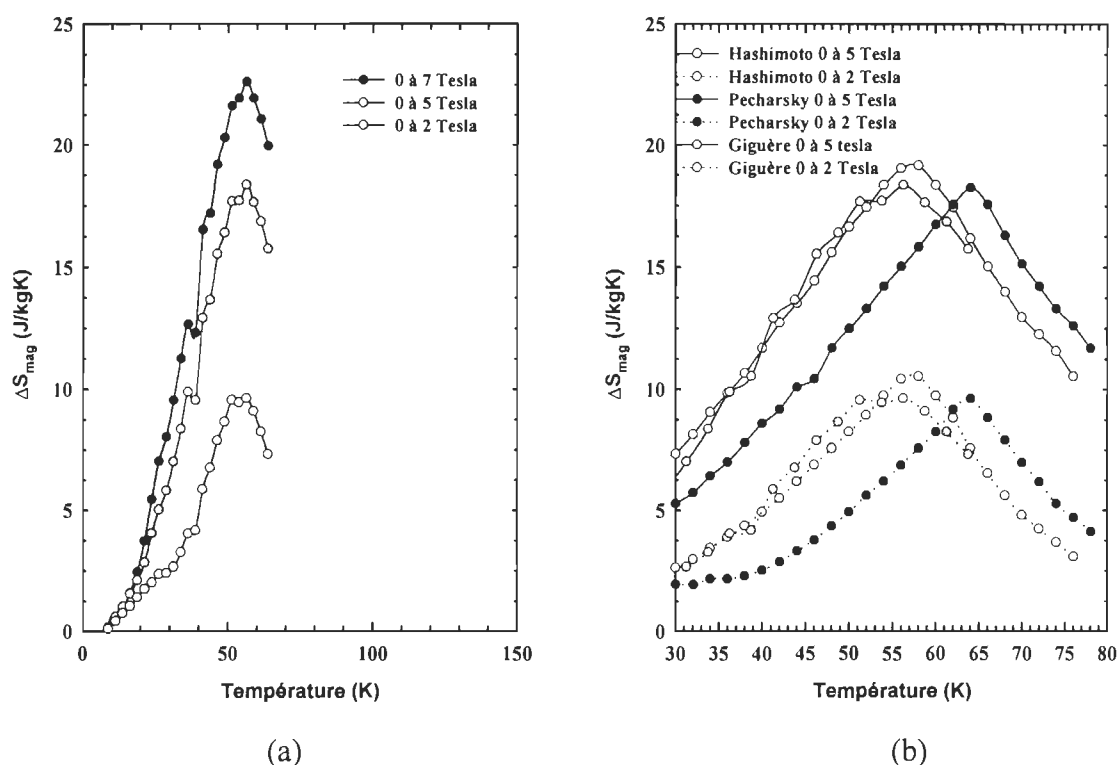


Figure IV.2.1. Variation de l'entropie magnétique selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour le  $\text{DyAl}_2$ . La figure (b) montre des courbes obtenues par Hashimoto [10] et Pecharsky [11].

avoir une influence sur la hauteur du pic et comme le démontre la *figure IV.2.1*, les valeurs des  $\Delta S_{\text{Mag}}$  de chaque échantillon sont sensiblement les mêmes. Des différences mineures dans la composition ne résultent pas en une augmentation significative de la température de transition. La pureté des composantes utilisées dans la fabrication du  $\text{DyAl}_2$ , est de 99,9 wt% (Dy) et de 99,95+ wt% (Al). Malheureusement, Hashimoto ne mentionne pas la pureté des composantes qu'il a utilisées.

En ce qui concerne le  $\text{DyNi}_2$  et le  $\text{GdNi}_2$ , les valeurs maximales sont de 28 J/kgK (à 56 K) et de 14 J/kgK (à 74 K) respectivement pour des  $\Delta H$  de 7 Tesla.

La *figure IV.2.2* montre les  $\Delta S_{\text{Mag}}$  pour chacun des échantillons. Les courbes montrent bien le comportement d'une transition du deuxième ordre avec la symétrie par rapport au point de Curie, la linéarité du maximum par rapport au champ appliqué et le faible déplacement du maximum vers de plus hautes températures avec l'intensité du champ magnétique appliqué.

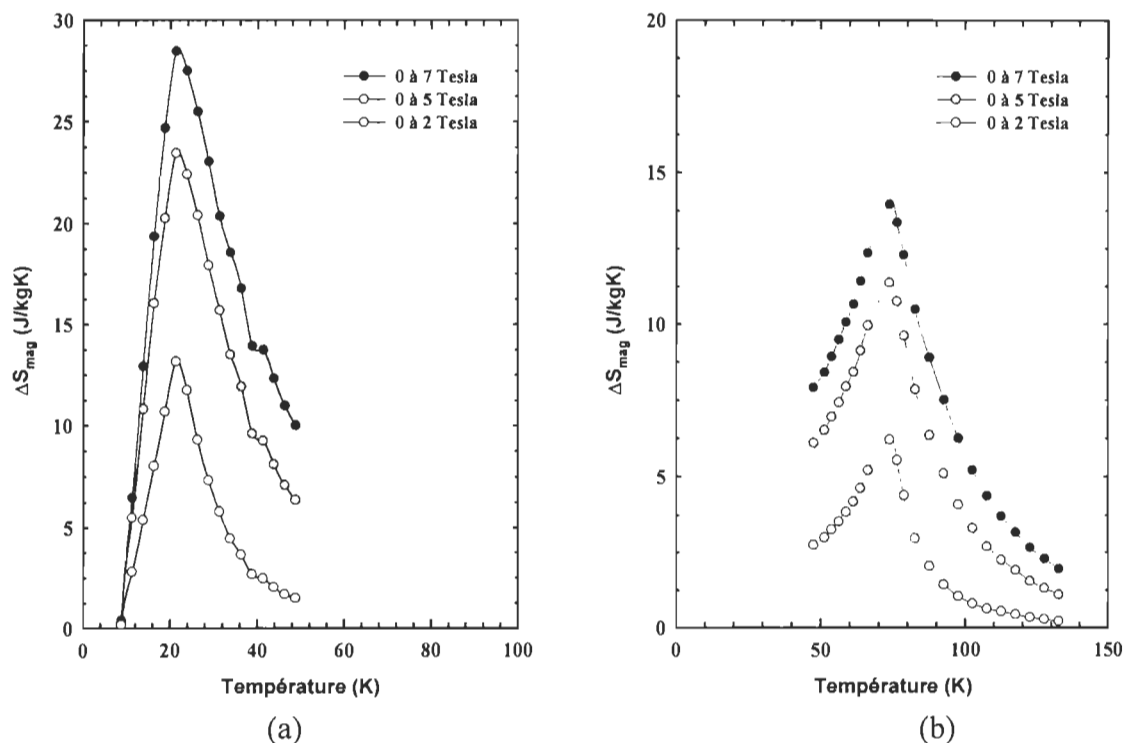


Figure IV.2.2. Variation de l'entropie magnétique selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour le  $\text{DyNi}_2$  (a) et le  $\text{GdNi}_2$  (b).

Nous allons maintenant appliquer la théorie des transitions de phases magnétiques du second ordre pour déterminer la température de transition et le saut discontinu de la chaleur spécifique ( $\Delta C_P$ ) à champ nul.

La figure IV.2.3 montre les graphes de  $M^2$  vs  $H/M$  pour le  $\text{DyNi}_2$  (a) et le  $\text{GdNi}_2$  (b). La théorie de la TPSO prédit qu'il est possible de déterminer entre autre, la température de transition ( représentée par le paramètre  $\theta$  ) et la variation de la chaleur spécifique à la transition  $\Delta C_{P,H=0}|_{T=\theta}$ .

Pour évaluer ces paramètres, les courbes du graphe  $M^2$  vs  $H/M$  doivent démontrer des sections linéaires à fortes valeurs de champs. Le  $\text{DyNi}_2$  montre une transition complexe qui est due à l'anisotropie cristalline et la structure hélicoïdale du Dy dans l'alliage.

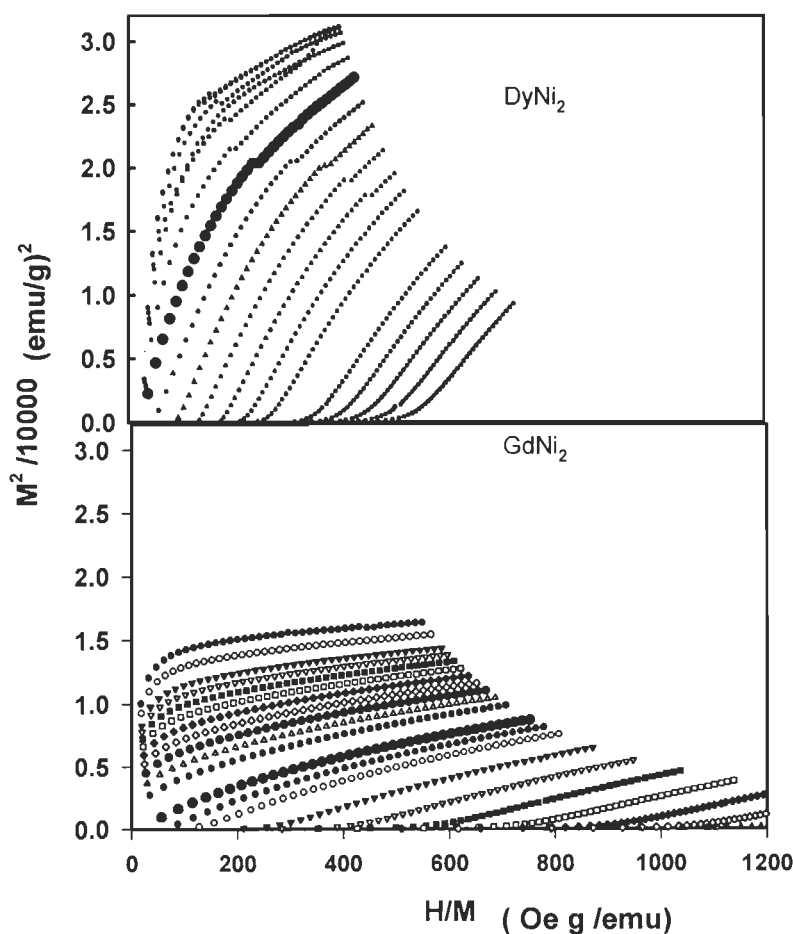


Figure IV.2.3. Graphique de  $M^2$  vs  $H/M$  pour le  $\text{DyNi}_2$  (a) et le  $\text{GdNi}_2$  (b).

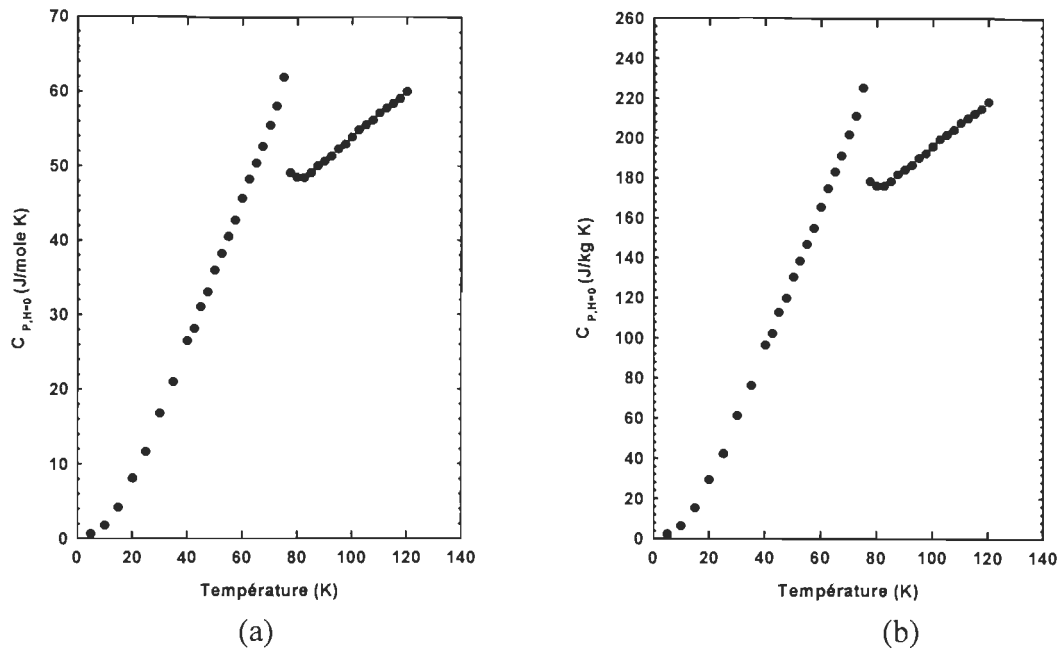


Figure IV.2.4. Graphique de la courbe de  $C_{p,H=0}$  en (a)  $\text{J/mole K}$  [67] et en (b)  $\text{J/kg K}$  pour le  $\text{GdNi}_2$ . La valeur du  $\Delta C_{p,H=0}$  à la transition est de 55  $\text{J/kg K}$ .

Les courbes de la *figure* IV.2.3 pour le  $\text{GdNi}_2$  montrent des sections linéaires qui indiquent que le  $\text{GdNi}_2$  possède une TPSO entre l'état paramagnétique et ferromagnétique.

J. A. Cannon et al. ont mesuré la courbe de la chaleur spécifique à champ nul pour le  $\text{GdNi}_2$  [67]. La *figure* IV.2.4 montre cette courbe selon les unités choisies par Cannon (a) et en  $\text{J/kg K}$  (b). La discontinuité de la chaleur spécifique à la transition possède une valeur approximative de 55  $\text{J/kg K}$ .

Nous allons vérifier la théorie de la TPSO pour un système magnétique, en trouvant la valeur du  $\Delta C_{p,H=0}$  selon le graphe  $H/M$  vs  $M^2$ . Tout d'abord, les régressions linéaires de chacune des courbes isothermes sont calculées (*figure* IV.2.5). Les interceptes avec l'axe  $H/M$  ( $M^2=0$ ) et les pentes de ces courbes donnent les valeurs des paramètres  $\alpha$  (T) et  $\beta$  (T) respectivement. Ensuite, les valeurs de  $\alpha$  (T) sont mises en graphique selon la température et les paramètres  $\theta$  et  $\alpha_\theta$  ( $T=\theta$ ) sont déterminés.

Le premier,  $\theta = 80,6$  K représente la température où  $\alpha$  ( $T=\theta$ ) = 0. La pente de la courbe  $\alpha$  vs T est de 37,7 ( $\alpha_\theta$ ). La pente de la courbe passant le plus près de l'origine est la valeur de  $\beta_\theta$  qui est égale à 0,0986. Ces résultats sont obtenus avec des régressions

linéaires limitées à des champs de 2 Tesla. Ils sont habituellement dépendant de la valeur du champ. Selon l'équation  $\Delta C_{P,H=0} = \frac{\Theta(\alpha_{\Theta})^2}{2\beta_{\Theta}}$ , la variation de la chaleur spécifique à la transition est de 58,1 J/kgK. L'évaluation de l'erreur sur le  $\Delta C_{P,H=0}$  a été réalisée lors de la présentation d'un article ayant fait l'objet de calculs semblables [68]. Avec une erreur de  $\pm 6\%$ , le  $\Delta C_{P,H=0} = 58,1 \pm 3,5$  J/kgK.

La valeur calculée est en accord avec celle obtenue par Cannon [67] qui est approximée à 55 J/kgK. Il faut toutefois noter que l'utilisation de deux échantillons différents entraînent des erreurs supplémentaires.

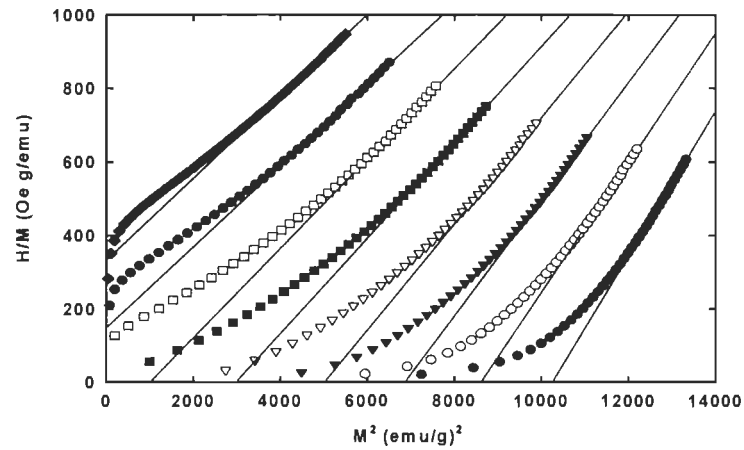


Figure IV.2.5.\* Régressions des sections linéaires des courbes de la *figure* IV.2.3 pour le GdNi<sub>2</sub>. Courbes isothermes de la température 50 K à 80 K.

\* Pour effectuer les régressions linéaires, le graphe  $H/M$  vs  $M^2$  est plus approprié que le graphe  $M^2$  vs  $H/M$ . On retrouve les deux types de graphiques dans la littérature.



#### IV. 2. 2 Variation de l'entropie magnétique des systèmes TRCo<sub>2</sub>.

La première caractéristique à remarquer quant à la forme des courbes du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  est l'asymétrie par rapport au point de transition. Il y a une variation très rapide de la courbe au-dessous de la transition. Par la suite, le comportement du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  montre un plateau (plus visible pour le DyCo<sub>2</sub>) et amorce une diminution relativement lente.

On observe un plateau ( $\Delta S_{\text{Mag}} = 15 \text{ J/kgK}$ ) pour le DyCo<sub>2</sub> selon une variation de champ appliqué de 7 Tesla. Il est situé entre les températures 139 K et 147 K. Un comportement semblable est aussi visible pour la courbe à 5 Tesla. Par contre, l'alliage HoCo<sub>2</sub> ne montre pas de plateau et le maximum du  $\Delta S_{\text{Mag}} = 22,4 \text{ J/kgK}$  se situe à  $81 \text{ K} \pm 2,5 \text{ K}$ .

La variation d'entropie magnétique a été calculée pour deux échantillons de

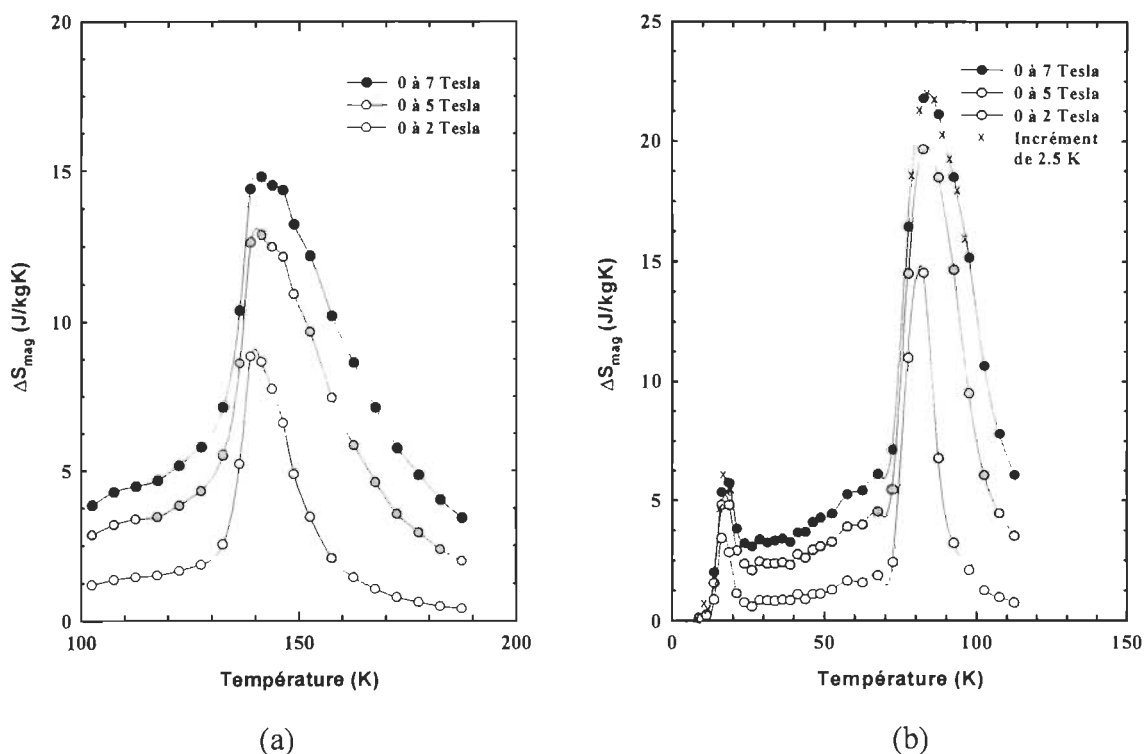


Figure IV.2.6. Variation de l'entropie magnétique selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour le DyCo<sub>2</sub> (a) et HoCo<sub>2</sub> (b). Les points X représente le  $\Delta S_M$  calculé selon des courbes d'aimantation avec des écarts de température de 2,5 K.

ErCo<sub>2</sub>. Le premier, identifié (A), est considéré comme étant le plus pur (monophasé) et le second (B) est multiphasé (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à environ 1%, Annexe). Les résultats sont complètement différents comme le démontre la *figure IV.2.7*. À faible champ, les  $\Delta S_{\text{Mag}}^{\text{MAX}}$  ne sont pas situés à la même température. Par contre, à fortes valeurs de champs magnétiques, les deux maxima se situent à la température de  $41 \text{ K} \pm 2,5 \text{ K}$ . Les intensités respectives restent toutefois différentes.

L'échantillon (A) possède un  $\Delta S_{\text{Mag}}$  70 % supérieur par rapport à la valeur maximale du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  de (B). Ce dernier ne présente que très peu de variation d'entropie magnétique à la température de 31 K tandis que (A) démontre un  $\Delta S_{\text{Mag}} \cong 12 \text{ J/kgK}$ . Il faut noter que cette valeur est supportée par un seul point et que l'amplitude réelle est plus basse. Il reste que la valeur n'est pas aussi faible que pour l'échantillon (B).

Les deux alliages possèdent la même stœchiométrie et ont été fabriqués de la même façon. La seule différence entre les échantillons est la quantité des composés fabriqués. L'échantillon (A) avait une masse d'environ 10 g avant la fusion par rapport à la vingtaine de grammes pour l'échantillon (B). La vitesse de refroidissement est très importante lors des créations de structures et elle n'avait probablement pas la même valeur pour les deux échantillons.

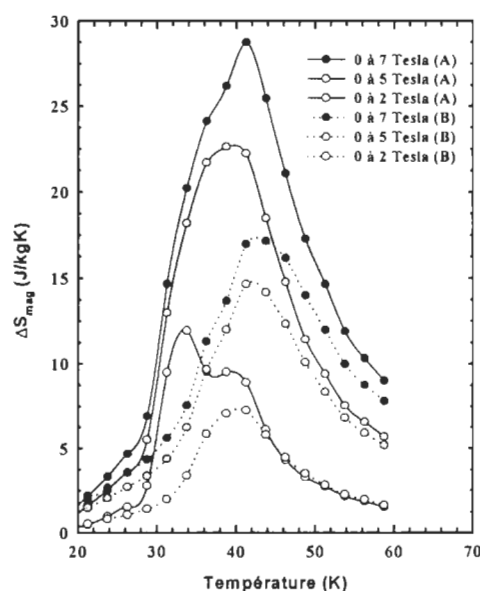


Figure IV.2.7. Variation de l'entropie magnétique selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour le ErCo<sub>2</sub> (A) et le ErCo<sub>2</sub> (B).

#### IV. 2. 3 Variation de l'entropie magnétique de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ .

L'échantillon de  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$  est une gracieuseté du laboratoire *General Motors Research and Development Center* situé aux États-Unis. La transition de phase magnétique que présente cet échantillon est du premier ordre [56-57]. Par contre, au lieu d'être de type ferromagnétique  $\leftrightarrow$  paramagnétique, le  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$  montre une transition entre les phases ferromagnétique  $\leftrightarrow$  antiferromagnétique [56]. Dans ce matériau, on considère des sous réseaux dont les moments magnétiques sont plus ou moins semblables, contrairement aux systèmes  $\text{TRCo}_2$ , où les moments des atomes TR sont très différents des moments induits du Co ( $\mu_{\text{Co}} \ll \mu_{\text{TR}}$ ).

La magnétisation  $M(T)$  montre une diminution très rapide à la transition et l'évaluation du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  doit se faire avec prudence. La figure IV.2.8 montre le  $\Delta S_{\text{Mag}}$  du  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$  évalué selon les courbes d'aimantation mesurées pour des champs croissants (a) ou décroissants (b). Les fluctuations sont dues à l'incrément des points

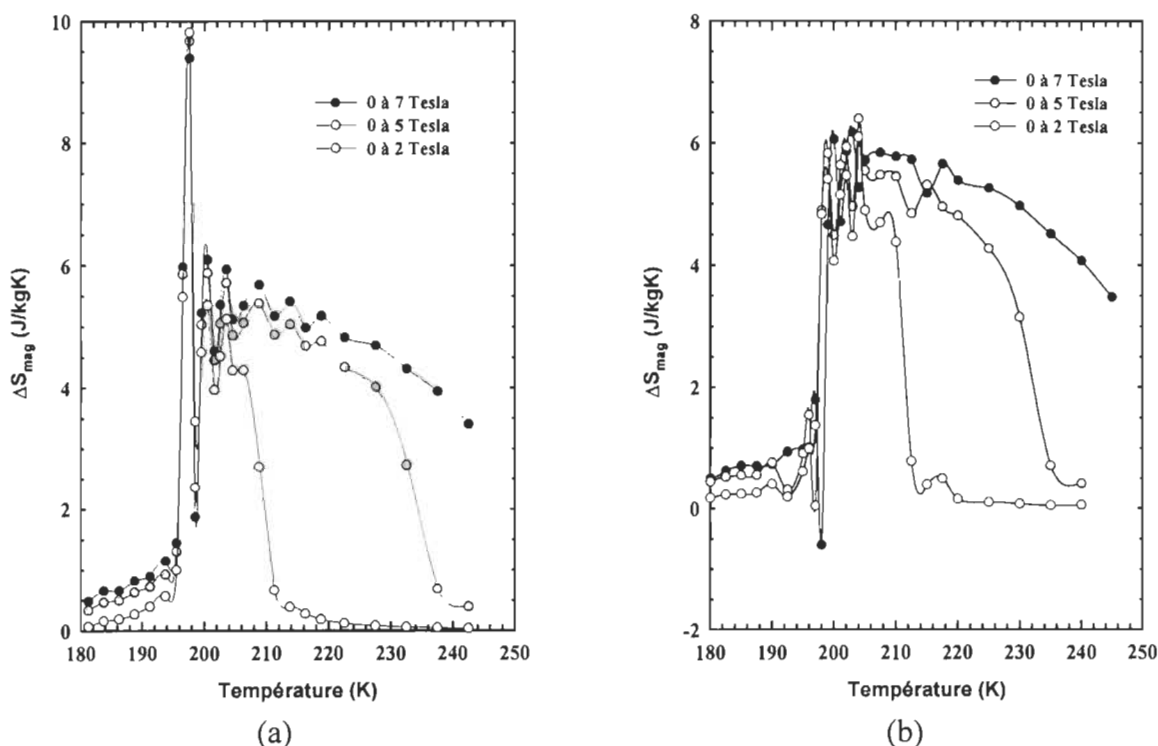


Figure IV.2.8. Variation de l'entropie magnétique selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour des courbes d'aimantation mesurées avec des champs croissants (a) et décroissants (b).

formant les courbes qui n'est pas exactement 1K. Lors du calcul, la variation de température entre les courbes d'aimantation est considérée comme constante à 1 K.

Les pics à la température de 195 K ne possèdent aucune signification physique. Pour la *figure* (a), le pic est vers le haut et la *figure* (b) montre un pic vers le bas. En ce qui concerne le plateau, les deux figures montrent des valeurs semblables dans les environs de 5,5 J/kgK pour un  $\Delta H$  de 7 Tesla. Les largeurs des courbes de  $\Delta S_{\text{Mag}}$  ont été évaluées et possèdent sensiblement les mêmes valeurs en montée et en descente. Ainsi, pour des variations de champ appliqué de 7, 5 et 2 Tesla, les  $\Delta S_{\text{Mag}}$  s'étendent sur des plages de température de 60 K, 40 K et 15 K.

La *figure* IV.2.9 montre les courbes de  $M$  vs  $H$  à des températures autour de la transition pour le  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ . Les courbes démontrent une variation  $\frac{\partial M}{\partial H}$  très importante et il s'agit presque d'une discontinuité. Cette dernière contribue aux pics à 195 K (artefacts) des courbes  $\Delta S_{\text{Mag}}$  calculées.

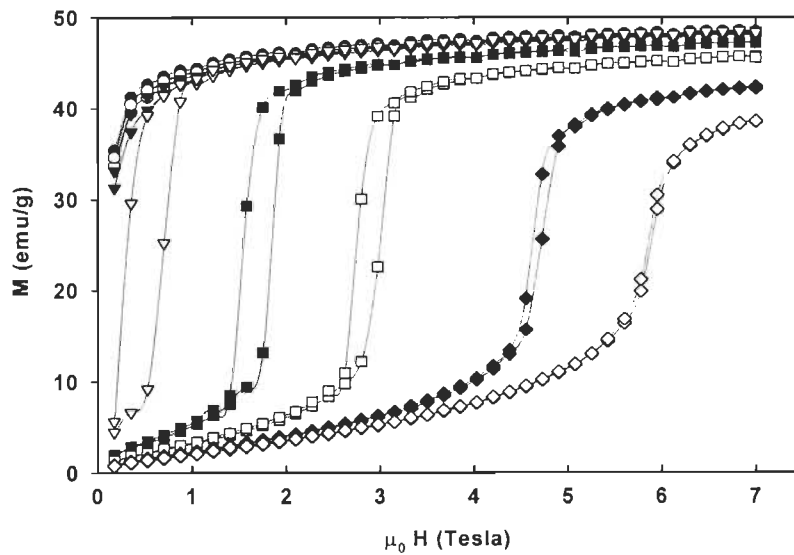


Figure IV.2.9. Courbes d'aimantation et de désaimantation aux températures de 192.5 K(●), 195 K(○), 197 K(▼), 200 K(▽), 210 K(■), 220 K(□), 230 K(◆) et 240 K (◇) pour le  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ .

### IV. 3 Variations adiabatiques de la température ( $\Delta T_{ad}^{dir}$ ).

#### IV. 3. 1 Variation adiabatique de la température du gadolinium (Gd).

Pour vérifier la méthode de mesure directe du  $\Delta T_{ad}$ , l'expérience a été effectuée sur un échantillon de Gd avec une pureté de 99,9 wt% dont les propriétés magnétothermiques sont bien connues [4,27]. La figure IV.3.1 montre les  $\Delta T_{ad}^{dir}$  selon différentes variations de champs magnétiques.

Pour une incertitude de  $\pm 1$  K sur la valeur du  $\Delta T_{ad}^{dir}$  mesurée, il semble que la méthode soit adéquate et donne des résultats semblables à ceux obtenus par d'autres laboratoires. Il faut noter que les mesures ne sont pas effectuées sur les mêmes échantillons, ce qui est une source potentielle de différence entre les courbes.

Pour s'assurer de la méthode utilisée pour mesurer le  $\Delta T_{ad}^{dir}$  à plus basses températures, des essais ont été effectués sur le Dy,  $Gd_{52}Y_{48}$  et Ho. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature [voir réf. 64].

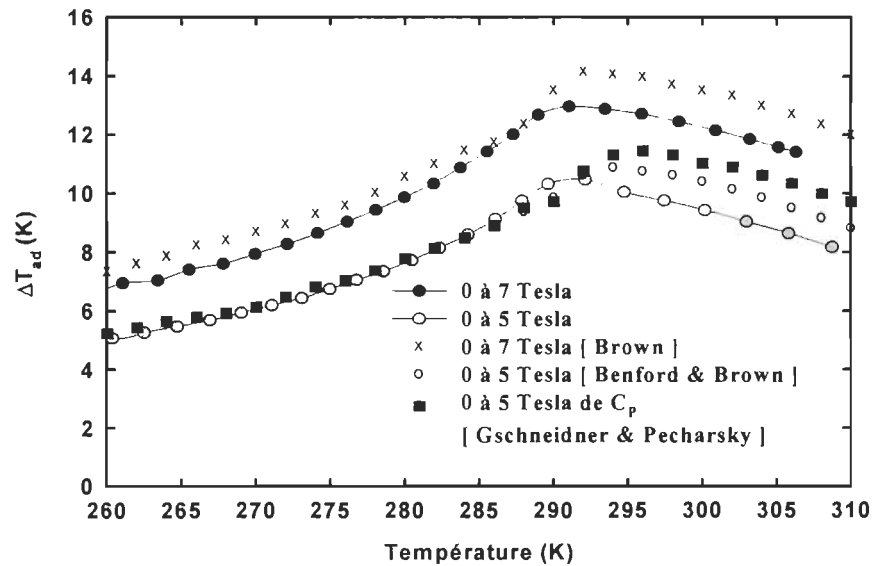


Figure IV.3.1. Comportement du  $\Delta T_{ad}^{dir}$  pour le Gd selon différentes valeurs de  $\Delta H$  Brown [4], Benford & Brown [5], Gschneidner & Pecharsky [27]

### IV. 3. 2 Variation adiabatique de la température des alliages $\text{GdNi}_2$ et $\text{DyAl}_2$ .

Ces matériaux démontrent une transition de phase magnétique du second ordre. La figure IV.3.2 montre le  $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$  des alliages  $\text{DyAl}_2$  et le  $\text{GdNi}_2$  pour des  $\Delta H$  de 2, 5 et 7 Tesla. Le maximum de la courbe du  $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$  pour le  $\text{DyAl}_2$  est de 6.4 K et se situe à la température de  $62,3 \text{ K} \pm 1,25 \text{ K}$ . Selon la section IV.2.1., le maximum du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  correspondant pour le  $\text{DyAl}_2$  se situe à 56 K. Par contre, le laboratoire AMES a obtenu un  $\Delta S_{\text{Mag}}$  se situant à la température de 63 K. Nos travaux et ceux de AMES localisent tous deux les maxima de  $\Delta T_{\text{ad}}$  à la même température. On note que les  $\Delta T_{\text{ad}}$  rapportés par AMES sont constamment plus grandes que ceux obtenues pour ce travail.

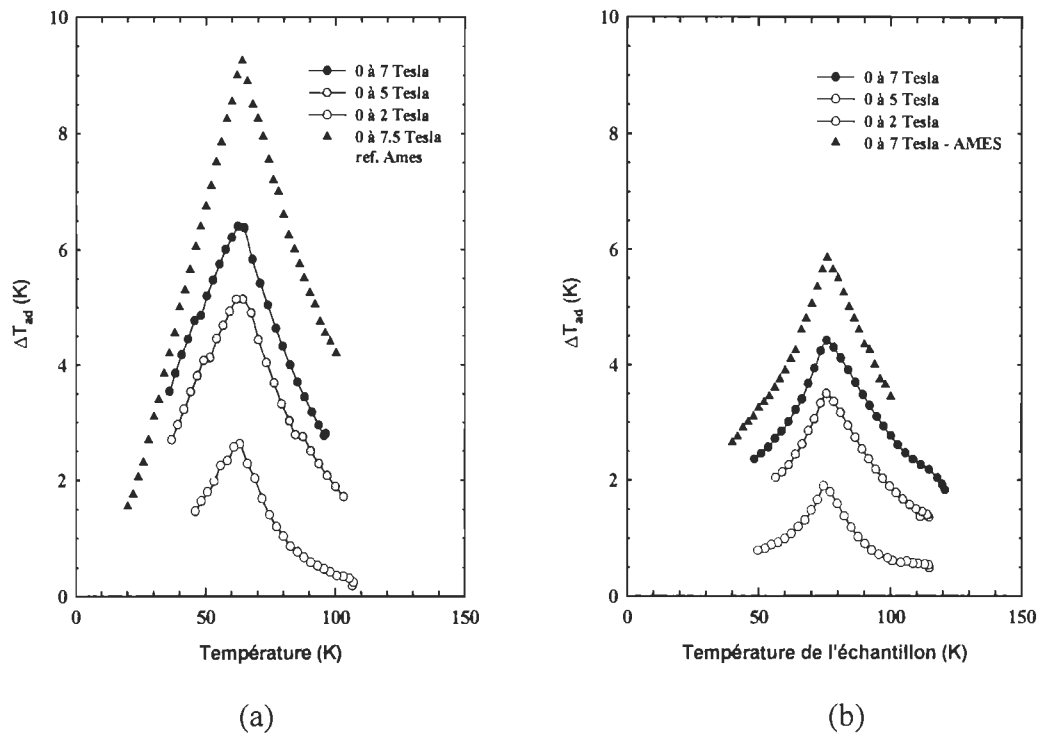


Figure IV.3.2. Variation adiabatique de la température selon une variation de champ magnétique de 2, 5 et 7 Tesla pour le  $\text{DyAl}_2$  (a) et le  $\text{GdNi}_2$  (b). Les symboles triangulaires sont des données obtenues par AMES [11] et calculés des courbes de chaleurs spécifiques.

### IV. 3. 3 Variation adiabatique de la température des systèmes TRCo<sub>2</sub>.

La figure IV.3.3 montre le  $\Delta T_{ad}^{dir}$  pour les alliages de DyCo<sub>2</sub> (a) et de HoCo<sub>2</sub> (b) qui possèdent des TPPO. On remarque que le  $\Delta T_{ad}^{dir}$  augmente de façon très rapide au point de transition et diminue lentement par la suite selon une augmentation de la température.

Il est difficile d'identifier un plateau dans la courbe du  $\Delta T_{ad}^{dir}$  pour le DyCo<sub>2</sub>. Le maximum de la courbe 0 à 7 Tesla comprends trois points qui couvrent une plage de  $5 \text{ K} \pm 2,5 \text{ K}$  où la valeur du  $\Delta T_{ad}^{dir}$  est sensiblement constante ( 6 K ). Le possible plateau se situe entre les températures 139 K et 144 K. Nous avons vu aussi ce plateau dans la courbe du  $\Delta S_{Mag}$  entre les températures 139 K et 147 K.

Le HoCo<sub>2</sub> possède une valeur maximale de 7,0 K pour une variation de champ magnétique de 7 Tesla. La très grande variation du  $\Delta T_{ad}^{dir}$  s'effectue à 75 K pour les trois valeurs de champs appliqués.

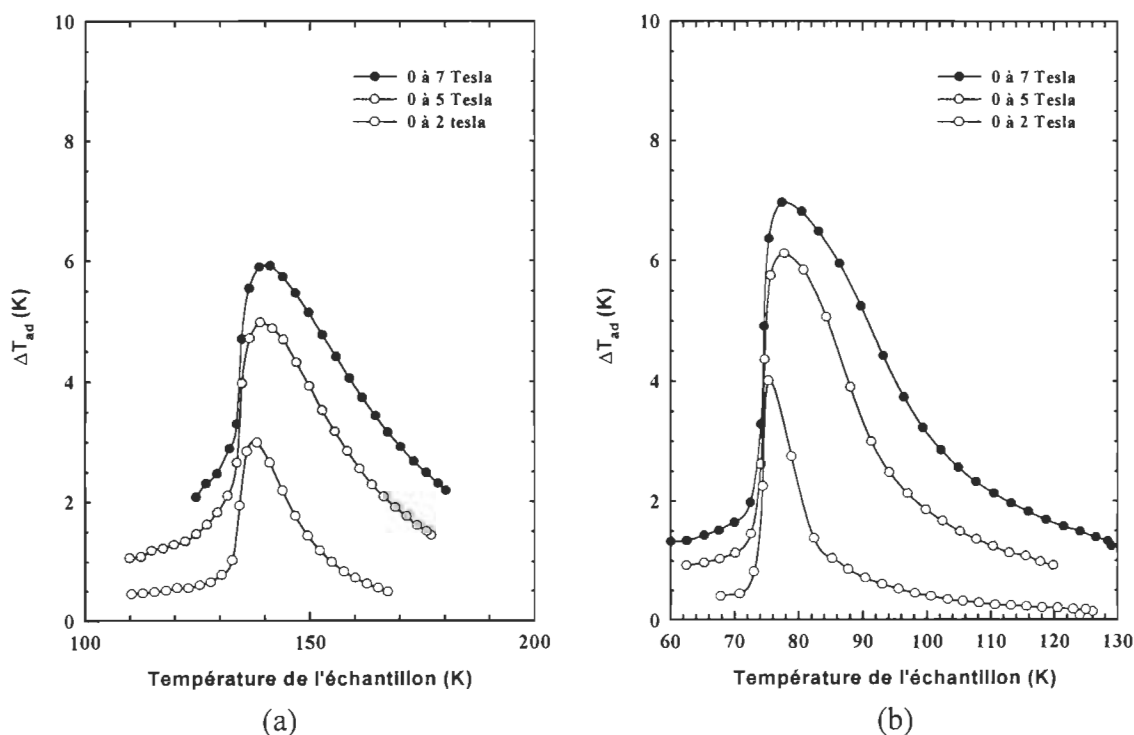


Figure IV.3.3. Variation adiabatique de la température selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour le DyCo<sub>2</sub> (a) et le HoCo<sub>2</sub> (b).

La figure IV.3.4 montre la corrélation entre le  $\Delta T_{ad}^{dir}$  et le  $\Delta S_{Mag}$  pour une variation de champ magnétique de 7 Tesla. L'erreur expérimentale pour le  $\Delta T_{ad}^{dir}$  est de  $\pm 1$  K et permet ainsi d'affirmer que les courbes possèdent la même forme.

La figure IV.3.5 montre les résultats du  $\Delta T_{ad}$  pour le  $HoCo_2$  obtenus par Nikitin et Tishin [38]. Malheureusement, les variations du champ appliqué sont de 6 et 4 Tesla. Pour comparer les résultats, le  $\Delta T_{ad}^{dir}$  de Nikitin à 6 Tesla est de 5,1 K, et il est observé à la température de 82 K. Notre valeur maximale obtenue pour un  $\Delta H$  de 7 Tesla est 7,1 K et se situe à  $77 \text{ K} \pm 1,25 \text{ K}$ . Les courbes de Nikitin sont déplacées de 5 K vers les températures plus élevées.

En observant l'allure des courbes  $\Delta T_{ad}$  de Nikitin, elles montrent une transition qui se rapproche de la transition de phase du second ordre. Ces courbes sont plus symétriques que ce celles rencontrées pour la TPPO.

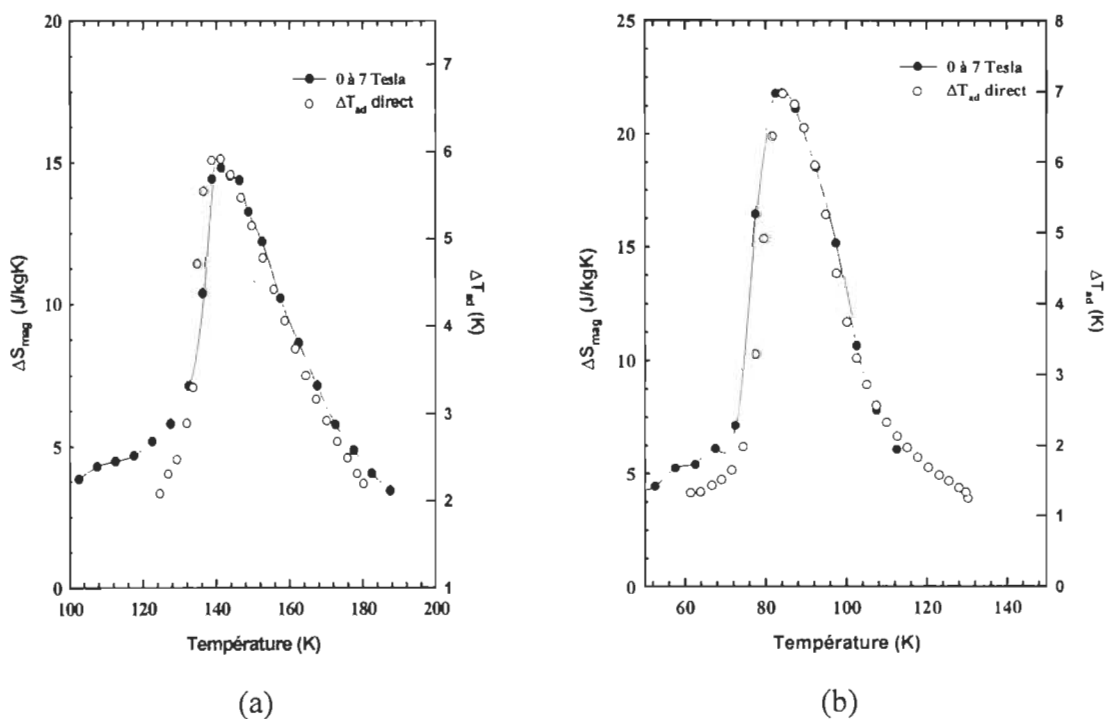


Figure IV.3.4. Variation adiabatique de la température ( $\Delta T_{ad}^{Dir}$ ) et  $\Delta S_{Mag}$  selon une variation de champ magnétique de 7 Tesla pour le DyCo<sub>2</sub> (a) et le HoCo<sub>2</sub> (b). Les points ouverts représentent le  $\Delta T_{ad}^{dir}$  pour un  $\Delta H$  de 7 Tesla.



Une des raisons possibles pour la variation de la température de transition de ce travail et celle obtenue par Nikitin est la qualité de structure des échantillons. En effet, il est possible de faire des corrélations entre les *figure* IV.2.7. et IV.3.5. On note des comportements similaires malgré le fait que l'on ne peut pas obtenir de conclusions satisfaisantes.

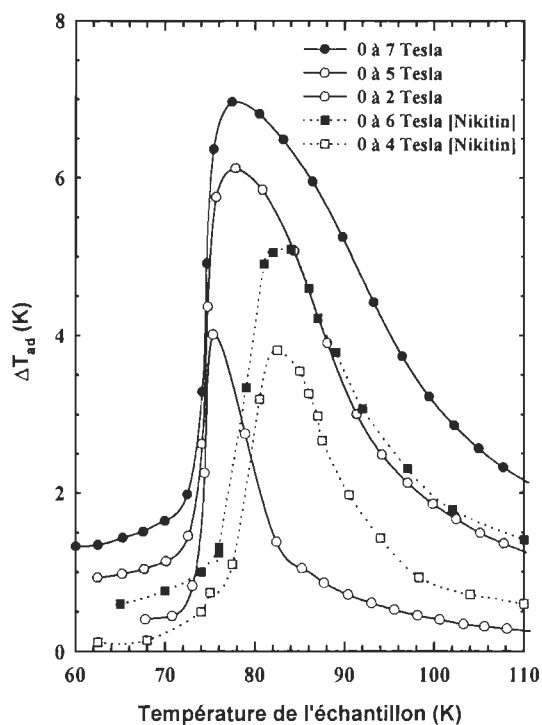


Figure IV.3.5. Comparaison du  $\Delta T_{ad}^{dir}$  pour l'alliage  $\text{HoCo}_2$ . Les points de forme carrée proviennent de Nikitin [38].

#### IV.3.4 Variation adiabatique de la température de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ .

Lors de l'analyse du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  (figure IV. 2. 8), nous avons supposé que le pic de la courbe est un artefact qui n'a aucune signification physique. Il semble que cette hypothèse se confirme lors de la mesure du  $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$ . En effet, selon la figure IV.3.6, la présence d'un tel pic est complètement absente.

Le  $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$  subit une grande variation à la température de 195 K comme la courbe du  $\Delta S_{\text{Mag}}$ . Les courbes à 5 et 7 Tesla montrent bien le comportement du plateau. Pour une variation de champ appliqué de 5 Tesla, le plateau se situe entre les températures de 195 K et 235 K. Pour la courbe à  $\Delta H = 7$  Tesla, il devient plus difficile d'évaluer la largeur du plateau puisque la courbe est moins abrupte. Malgré la large plage de température où le  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$  démontre un EMC, l'effet demeure faible avec des valeurs de 3,5 K. Ce matériau possède tout de même des caractéristiques qui doivent être mises en évidence.

- La plus grande variation du  $\Delta T_{\text{ad}}$  demeure à la même température pour toutes valeurs de  $\Delta H$  appliqué.
- Présence d'un plateau ( $\Delta T_{\text{ad}} \cong \text{constant}$ ) pour des  $\Delta H$  élevés.
- Saturation de l'EMC en fonction du champ magnétique appliqué.
- Élargissement du plateau en fonction du champ magnétique appliqué.

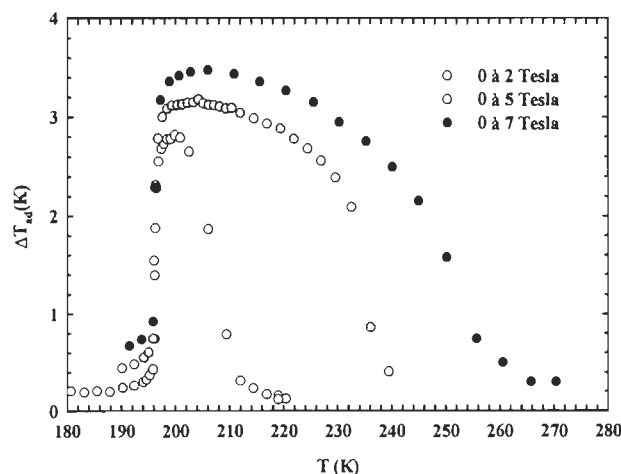


Figure IV.3.6. Variation adiabatique de la température selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour le  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ .

Il s'agit maintenant de donner une interprétation de ce plateau en fonction de la température et du champ magnétique appliqué. Pour ce faire, l'observation des courbes d'aimantation (*figure IV. 2.9*) et de susceptibilité (*figure IV. 3.7*) est essentielle.

Selon la *figure IV. 2.9*, la grande variation de  $M$  ( $\Delta M$ ) est une fonction de la température et du champ appliqué. L'isotherme (à 195 K) et celles sous cette température présentent des caractéristiques ferromagnétiques. Cependant, les courbes dont les températures sont supérieures à 195 K démontrent un tout autre comportement. A une certaine valeur de champ critique ( $H_{\text{Crit}}$ ), la magnétisation augmente très rapidement, ce qui est dû au bascule des moments magnétiques des atomes de Fe présents dans l'un des sous réseaux.

La transition de l'état F à AF a lieu à 195 K pour un champ nul. Lorsque le champ magnétique est présent, il maintient l'état F jusqu'à une température critique ( $T_{\text{Crit}}$ ). La *figure IV. 3.7* montre que la transition de phases F à AF (par transition métamagnétique) se trouve à plus hautes températures en présence d'un champ magnétique.

Le  $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{dir}}$  possède des valeurs quasi nulles sous 195 K étant donné que l'état magnétique du corps demeure ferromagnétique quelle que soit la valeur du champ magnétique. Par contre au-dessus de 195 K, lorsque le matériau est AF (sous le champ critique), les valeurs de  $\Delta T_{\text{ad}}$  dépendent de la  $T_{\text{Crit}}$  et du  $H_{\text{Crit}}$ .

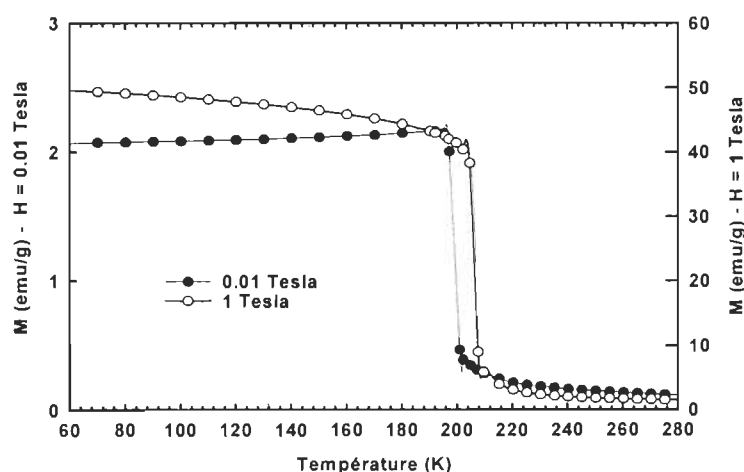


Figure IV.3.7. Variation de la magnétisation en fonction de la température pour des champs magnétiques constants de 0,01 (●) et 1 (○) Tesla pour le  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ .

Prenons la courbe  $\Delta H = 0$  à 5 Tesla de la *figure IV. 3.6* où sont montrées les  $\Delta T_{ad}^{dir}$  mesurés. Cette courbe possède un plateau débutant à la température  $T_0=195$  K jusqu'à 235 K. En observant la *figure IV. 2.9*, toutes les isothermes entre 195 K et 235 K ont subi l'effet du  $H_{Crit}$  sous 5 Tesla. La courbe à 240 K démontre le  $\Delta M$  pour une valeur de champ appliqué de 5,5 T.

Le plateau que l'on observe dans le graphique de  $\Delta T_{ad}^{dir}$  en fonction de la température et du champ est une caractéristique de la transition métamagnétique. *C'est probablement la première fois qu'un tel effet est mesuré expérimentalement.* Les propriétés de ce plateau en fonction du champ (H) sont :

- Pour un  $\Delta H < H_{Crit}$ , la valeur du  $\Delta T_{ad}^{dir}$  est négligeable.
- Pour un  $\Delta H > H_{Crit}$ , la valeur du  $\Delta T_{ad}^{dir}$  est: non négligeable, faiblement dépendent de H et approximativement constante entre la température  $T_0$  et la température critique ( $T_{Crit}$ ).

#### IV.4 Résultats magnétocaloriques de l'intermétallique ErCo<sub>2</sub>.

L'intermétallique ErCo<sub>2</sub> (A) a été choisi pour étudier les méthodes de calculs du  $\Delta T_{ad}$ . Les mesures expérimentales nécessaires sont les courbes de  $C_p$  (T) à différentes valeurs de champs et les courbes de  $M$  vs  $H$  à températures constantes pour des valeurs près du point de transition.

##### IV. 4. 1 Courbes de chaleur spécifique.

Les courbes de chaleur spécifique ont été mesurées par le Dr. W. Schnelle et le Dr. E. Gmelin au laboratoire *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung* situé à Stuttgart (Allemagne). Les dépendances du  $C_p$  en fonction de la température et des champs magnétiques de 0, 7 et 14 Tesla sont montrées à la *figure* IV.4.1. La courbe de chaleur spécifique à champ nul est similaire à la courbe obtenue par Imai et al. [69]. Pour une TPSO, la discontinuité de la chaleur spécifique disparaît sous l'effet du champ magnétique. Pour le ErCo<sub>2</sub>, le pic reste prononcé à 14 Tesla et la température de transition augmente avec une augmentation de l'intensité du champ appliqué.

Selon le comportement des courbes avec un champ magnétique appliqué, le type de la transition de phase demeure du premier ordre. Le pic est déplacé vers de plus hautes températures et reste étroit selon une augmentation du champ appliqué.

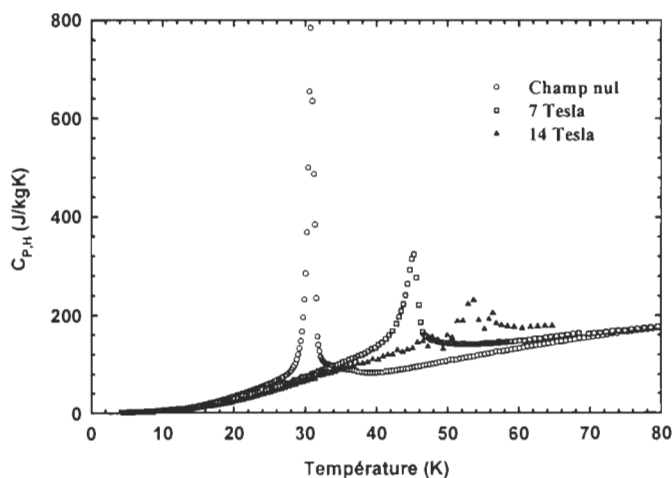


Figure IV.4. 1. Courbes de chaleurs spécifiques pour le ErCo<sub>2</sub>. Les mesures ont été effectuées à champ nul et pour des champs magnétiques de 7 et 14 T.

#### IV. 4. 2 Courbes d'entropie totale $S(T,H)$ et $\Delta S_{\text{Mag}}(T,H)$ .

A l'aide de la *relation* (I-26), les courbes d'entropie sont calculées pour les trois valeurs de champs magnétiques. La *figure* IV.4.2 montre chacune des courbes obtenues.

Les courbes d'entropies possèdent un comportement plutôt linéaire mais varient rapidement pour les températures autour de la transition. Cette figure détermine la variation adiabatique de la température qui est la distance horizontale ( parallèle à l'axe de T) entre les courbes. La distance parallèle à l'axe d'entropie et entre les courbes de  $S(T,H)$  procure un moyen de déterminer la variation d'entropie du système. Ce  $\Delta S$  possède plusieurs composantes;

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Rés}} + \Delta S_{\text{Ele}} + \Delta S_{\text{mag}} \quad (\text{IV-1})$$

où  $\Delta S_{\text{Rés}}$ ,  $\Delta S_{\text{Ele}}$  et  $\Delta S_{\text{mag}}$  sont les variations d'entropies du réseau cristallin, électronique et magnétique.

La *figure* IV.4.3 montre les  $\Delta S$  calculés par la méthode ci haut pour des variations de champs magnétiques de 0 à 7 et 0 à 14 Tesla. On observe le même comportement que

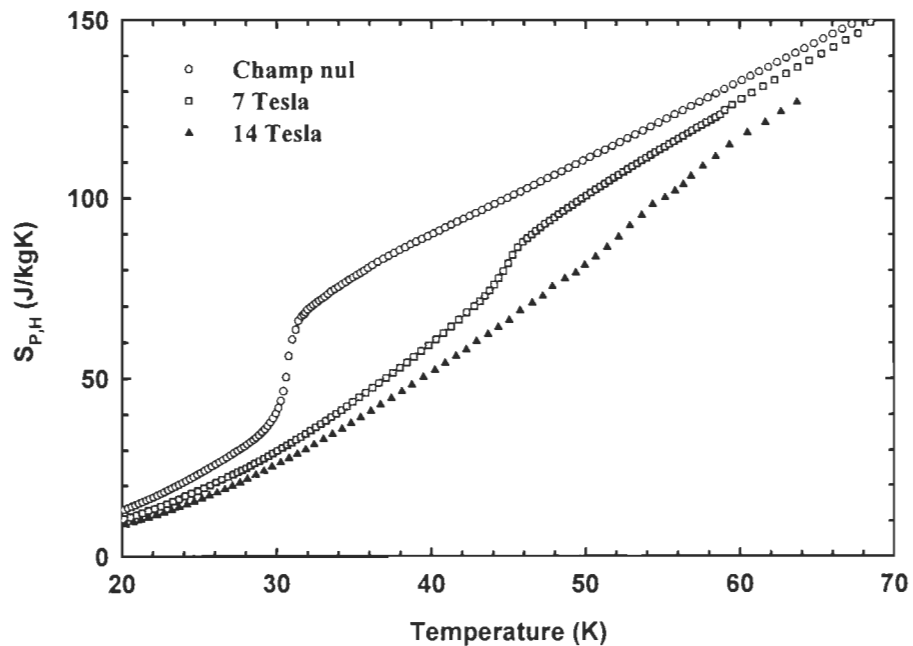


Figure IV.4. 2. Courbes d'entropie totale calculées selon les courbes de chaleur spécifique du  $\text{ErCo}_2$ .

les courbes  $\Delta S_{\text{Mag}}$  pour le  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ , i.e. une augmentation rapide à la température  $T_C$  suivit d'un *plateau* et d'une descente plus ou moins rapide.

Pour comparer le  $\Delta S_{\text{tot}}$  et le  $\Delta S_{\text{Mag}}$ , la *figure* IV.4.4 montre les courbes à 0-7 Tesla. Les résultats sont très différents. Lors d'une transition de phases magnétiques du second ordre, les deux courbes concordent bien. Une question s'impose; *Que se passe-t-il lors de l'évaluation du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  selon les courbes d'aimantation ?*

La courbe du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  a été évaluée selon les courbes d'aimantation de la *figure* IV.4.5 où seulement quelques courbes y sont montrées. Pour des températures inférieures à 33 K, le système est ferrimagnétique par l'interaction Er-Co (ferromagnétique Er-Er). Pour les isothermes à  $T > 33$  K, la transition métamagnétique dans le sous réseau de Co dépend du champ appliqué et elle cause une réduction de M (ordre ferrimagnétique). Ce point de transition se déplace à des valeurs de champs plus élevés lorsque la température augmente.

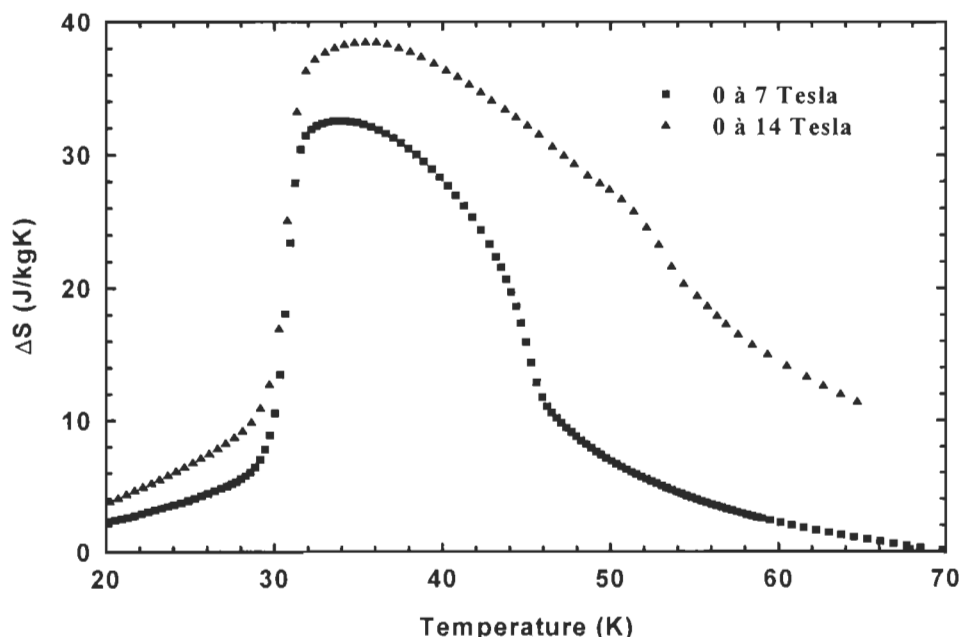


Figure IV.4. 3. Courbes de variation d'entropie totale calculées selon les courbes de chaleur spécifique pour le  $\text{ErCo}_2$ .

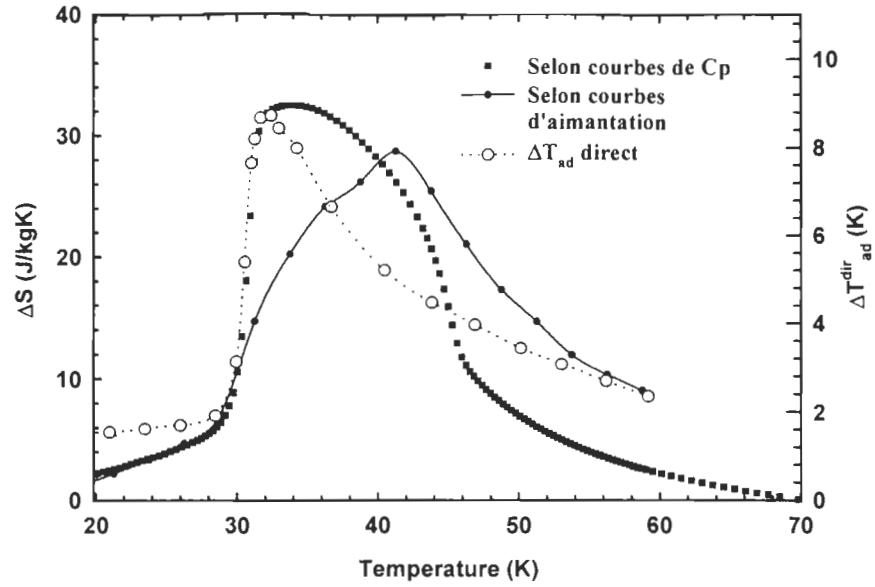


Figure IV.4. 4. Comparaison des courbes d'entropie pour le  $\text{ErCo}_2$  obtenues de la chaleur spécifique et par courbes d'aimantation. La variation du champ appliqué est de 7 Tesla pour les trois courbes.

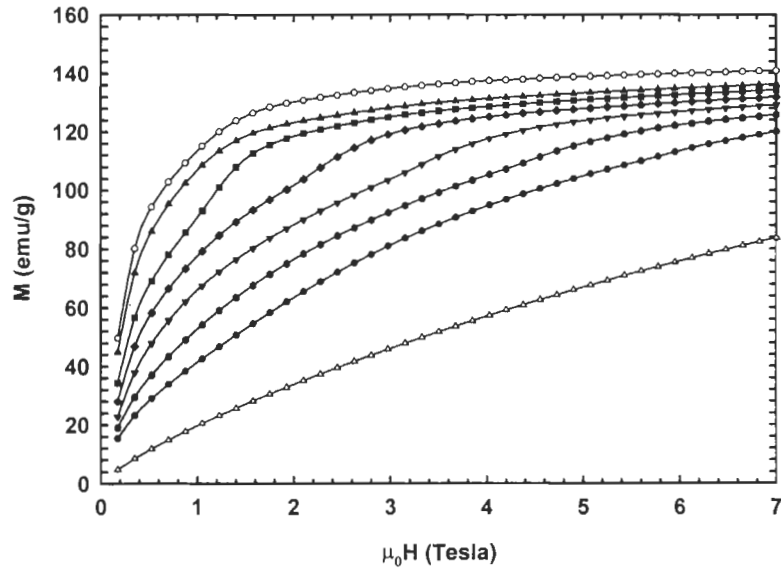


Figure IV.4. 5. Courbes d'aimantation pour le  $\text{ErCo}_2$  à différentes températures et phases magnétiques.  $T < 33 \text{ K}$ ; ferrimagnétisme •  $33 \text{ K} < T < 43 \text{ K}$ ; métamagnétisme et ferromagnétisme •  $T > 43 \text{ K}$ ; échange entre métamagnétique/paramagnétique. 20K (○), 30K (▲), 32.5K (■), 35K (◆), 37.5K (▼), 40K (◇), 42.5K (●) et 55K (Δ).



Les isothermes  $33\text{K} < T < 43\text{K}$  montrent une indication de singularité. Après une montée raide, typiquement ferromagnétique, l'augmentation devient moins grande. Cette variation est causée par le champ interne qui devient assez fort pour induire les moments aux sites de Co. Cet ordre ferrimagnétique réduit la magnétisation mesurée. Par la suite, lorsque le champ augmente encore, l'ordre ferromagnétique est retrouvé. Lors du calcul de  $dM/dT$ , il existe toujours une plage de champs où  $dM$  est très grand car une courbe  $M_i(H)|_{T=i}$  est sous la transition et  $M_{i+\Delta T}(H)|_{T=i+\Delta T}$  est située au-dessus de cette même transition.

De plus, comme la variation d'entropie dans le sous réseau de Co ne peut être décrit par le modèle des moments localisés, le  $\Delta M$  ne peut être proportionnel au paramètre d'ordre. Le calcul du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  ne reflète pas le changement d'entropie réel.

Lorsque l'on calcule l'énergie magnétique d'un solide selon la magnétisation macroscopique  $M$ , il faut s'assurer que les conditions pour l'utilisation de l'équation (relation de Maxwell) sont respectées.

- **$M$  est une fonction continue de  $H$  et  $T$  (sans discontinuité)**
- **$M$  est reliée aux variations du paramètre d'ordre seulement, en excluant les réorientations collectives de spins (déplacement de parois des domaines magnétiques, réorientation de spins, etc.)**

La figure IV.4.6 montre les courbes d'aimantation transformées selon la théorie de Landau [33]. Elles ne montrent aucune sections linéaires et possèdent des courbures très difficiles à analyser. Malheureusement, les paramètres thermodynamiques ne peuvent être calculés de ces courbes dues à la complexité de la transition. Cependant, on peut noter le changement de courbure à la température de transition du second ordre.

Lors d'une transition métamagnétique ou d'une transition de phase magnétique du premier ordre,  $M$  n'est pas une fonction continue de  $H$  et la variation de la magnétisation peut être beaucoup plus grande que le changement du paramètre d'ordre. Si l'on suppose un matériau dont les spins de l'un des sous réseaux basculent collectivement, le  $\Delta M$  peut être significatif pendant que le paramètre d'ordre change peu ou reste constant. Par conséquent, la variation de l'entropie devrait être nulle ou toute petite.

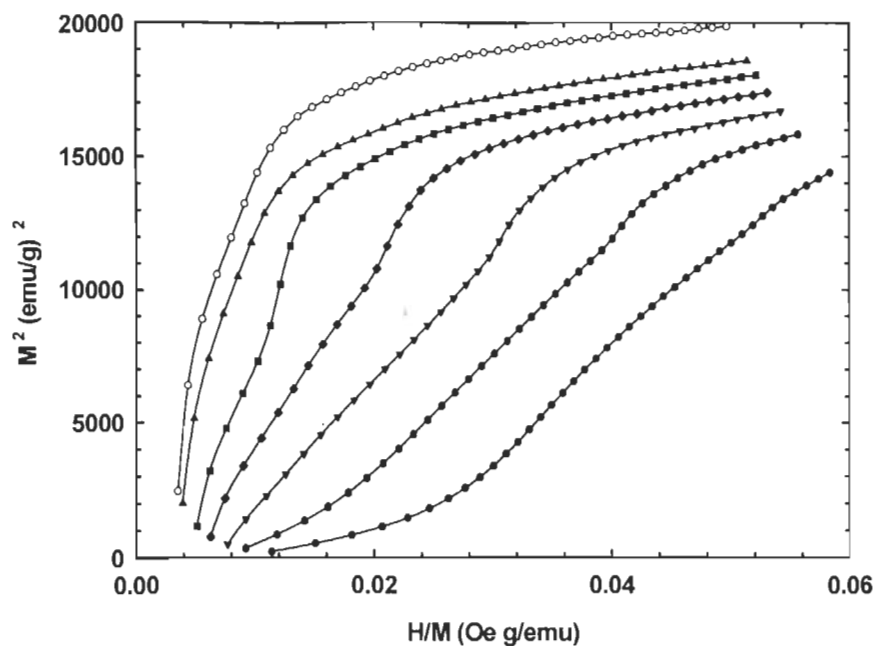


Figure IV.4. 6. Courbes d'aimantation transformées pour le  $\text{ErCo}_2$  selon la théorie de Landau pour le  $\text{ErCo}_2$ . Noter le changement de courbure à la transition de phase du second ordre ( $\approx 40\text{K}$ ). 20K ( $\circ$ ), 30K ( $\blacktriangle$ ), 32,5K ( $\blacksquare$ ), 35K ( $\blacklozenge$ ), 37,5K ( $\blacktriangledown$ ), 40K ( $\blacklozenge$ ) et 42,5K ( $\bullet$ ) .

#### IV. 4. 3 Variation adiabatique de la température ( $\Delta T_{ad}$ ).

La variation adiabatique de la température peut être calculée de plusieurs façons avec les données expérimentales obtenues pour le  $\text{ErCo}_2$ . Les deux premiers calculs utilisent la formule

$$\Delta T_{ad} \approx \frac{T}{C_p(H)} |\Delta S(H)| \quad (\text{IV-2})$$

où le  $\Delta S$  est obtenu soit par méthode magnétique (courbes d'aimantation) ou thermique (courbes de  $C_{p,H}$  et  $S_{p,H}$ ). Cette relation est utilisée comme approximation lors de TPSO où la dépendance de  $C_p(H)$  en fonction du champ  $H$  est faible. La troisième façon est de calculer directement la distance horizontale entre les courbes de  $S_{p,H}$  et  $S_{p,H=0}$ . Pour vérifier ces calculs, le  $\Delta T_{ad}^{\text{dir}}$  a été mesuré directement.

La figure IV.4.7 montre les résultats de tous ces calculs et mesures. Il semble que l'évaluation par la distance entre les deux courbes de  $S_{p,H}$  donne le meilleur résultat si l'on compare avec le  $\Delta T_{ad}^{\text{dir}}$  ( $T, H = 7 \text{ T}$ ). Le maximum obtenu par ce calcul est de  $10 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$  et se situe à la température de  $32,8 \text{ K}$ . Les valeurs correspondantes pour les mesures directes sont  $8,7 \pm 1 \text{ K}$  à  $32,4 \pm 1,25 \text{ K}$ .

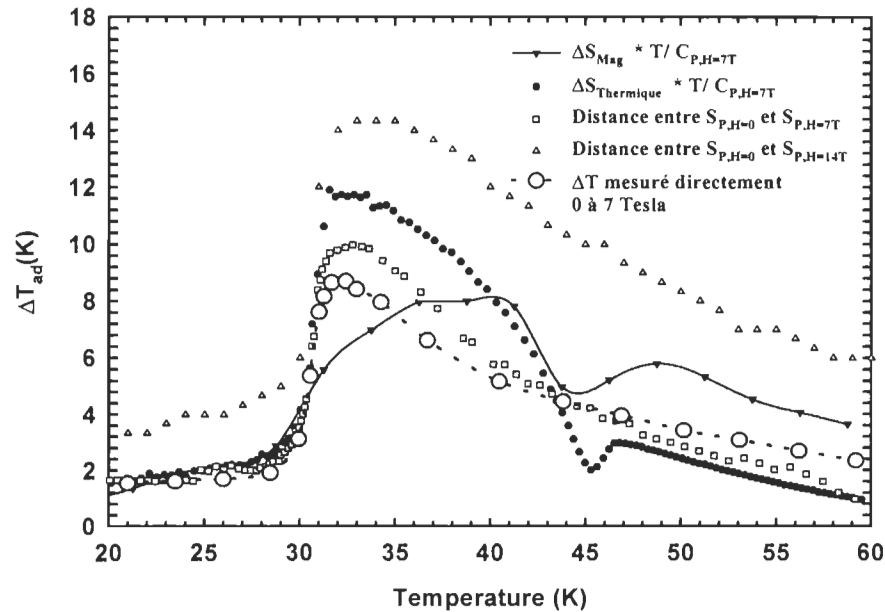


Figure IV.4. 7. Comparaison des courbes de variation adiabatique de la température obtenues par différents calculs et par la méthode directe.

Tableau IV. 4. 1 Évaluation des maxima et des températures du  $\Delta T_{ad}$  pour le  $\text{ErCo}_2$ .

Méthodes	Valeur du maximum	Température du maximum
$\Delta S_{\text{Mag}} * T / C_{P,H=7T}$	8,0 K	38,8 K
$\Delta S_{\text{Thermique}} * T / C_{P,H=7T}$	11,9 K	31,5 K
Distance entre $S_{P,H=0}$ et $S_{P,H=7T}$	10,0 K	32,8 K
Direct	$8,7 \pm 1$ K	$32,4 \pm 1,25$ K

Les résultats obtenus de la relation (IV-2) ne sont pas en accord avec la mesure directe puisque la chaleur spécifique possède une forte dépendance selon le champ magnétique lors de TPPO. Par conséquent, l'approximation n'est plus valide pour une transition de phases du premier ordre.

La *figure* IV.4.8 montre les  $\Delta T_{ad}^{\text{dir}}$  mesurés pour des  $\Delta H$  de 2, 5 et 7 Tesla. La dépendance de  $\Delta T_{ad}^{\text{dir}}$  en fonction de la température est semblable à celle obtenue pour le  $\text{DyCo}_2$  et  $\text{HoCo}_2$ . Une forte augmentation est observée entre 30K et 33K. Sous 33 K, le  $\Delta T_{ad}^{\text{dir}}$  reste faible puisque l'état du système ne change pas selon l'application d'un champ, i.e. il demeure ferrimagnétique (Er-Co) [ferromagnétique (Er-Er)].

Au-dessus de 33 K, le  $\Delta T_{ad}^{\text{dir}}$  est significatif puisqu'il existe un changement d'état selon une application de champ (ferromagnétique) ou non (paramagnétique). Le  $\Delta T_{ad}^{\text{dir}}$  décroît de façon quasi linéaire pour les températures supérieures à 40 K.

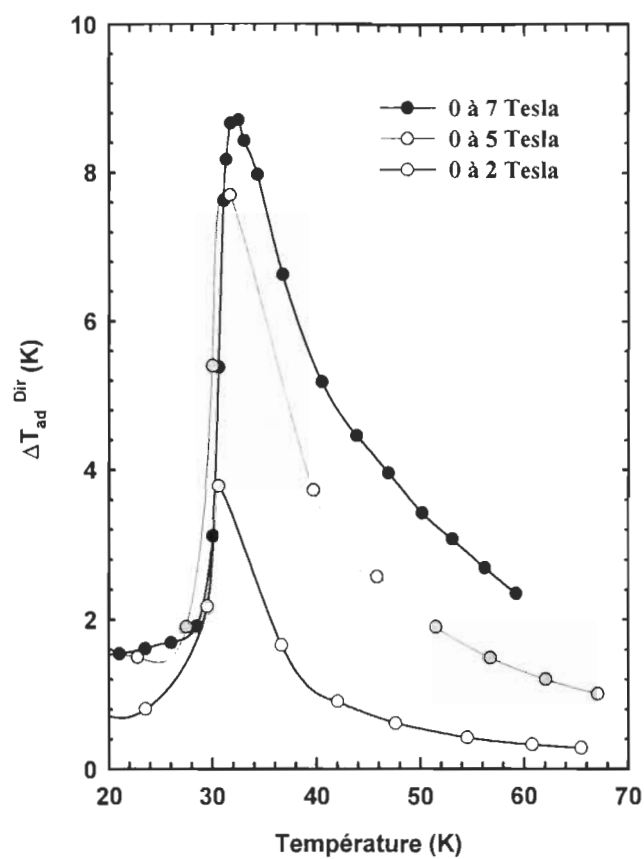


Figure IV.4. 8. Variation adiabatique de la température mesurée directement selon une variation de champ magnétique de 2, 5 et 7 Tesla pour le  $\text{ErCo}_2$ .

#### IV. 5 Résultats magnétocaloriques du système $Gd_5(Si_2Ge_2)$ .

Le 9 juin 1997 était publié un article s'intitulant *Giant Magnetocaloric Effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$*  dans le Journal Physical Review Letters [58]. Le titre a attiré l'attention puisque aucun matériau jusqu'à ce jour n'avait montré un effet magnétocalorique *géant*. Les données et résultats expérimentaux proviennent du laboratoire AMES situé aux États-Unis. La conclusion majeure de ces travaux est la découverte d'un matériau démontrant un  $\Delta T_{ad}$  de plus de 15 K pour une variation de champ magnétique égale à 5 Tesla à température ambiante. Le Gd démontre un  $\Delta T_{ad}$  de 10-12 K pour une variation de champ magnétique de 5 Tesla.

La fabrication de ce matériau est très difficile. Après plusieurs tentatives selon différentes méthodes de fabrication, qui n'ont pas donné d'échantillon monophasé, nous en sommes venus à la conclusion qu'il est impossible de fabriquer ce matériau avec un four d'arc conventionnel sans traitement thermique.

Heureusement, le laboratoire AMES a fourni un échantillon à l'Institut de recherche sur l'hydrogène pour en mesurer les propriétés magnétothermiques. On suppose que c'est le même matériau que celui étudié dans la série d'article du laboratoire AMES [58-60]. Cette supposition est confirmée par les mesures d'aimantation ( $M$  vs  $H$ ).

Généralement, les comportements magnétocaloriques sont semblables à ceux du matériau  $Fe_2(Hf_{0.83}Ta_{0.17})_{1.01}$ . Le  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  sera considéré comme un ensemble de sous réseaux d'atomes et les moments magnétiques sont bien localisés aux sites de ces différents sous réseaux.

Nos conclusions contredisent ceux du Laboratoire AMES quant à la valeur réelle de l'EMC de ce matériau. Nous avons obtenu des  $\Delta T_{ad}^{dir}$  de 9 K pour une variation de champ magnétique égale à 5 Tesla et de 10 K pour une variation de 7 Tesla.

#### IV. 5. 1 Courbes de magnétisation en fonction de la température.

La *figure* IV.5.1 montre les résultats de la magnétisation  $M$  mesurée selon des champs appliqués de 0,01 et 1 Tesla en fonction de la température. Aucune différence n'a été notée entre les processus FC et ZFC et les courbes FC ne sont pas présentées.

Selon le laboratoire AMES [58], il existe une première transition à la température 299 K de type F à paramagnétique et une seconde transition à 276 K de F(I) à F(II). Ces températures de transition magnétique sont déterminées à partir de la courbe de chaleur spécifique à champ nul. Nous allons démontrer que la transition à 276 K est plutôt un transition de l'état F à AF et que la transition à 299 K s'effectue entre les états antiferromagnétique et paramagnétique.

La courbe de  $M_{H=0.01\text{ T}}$  montre aussi ces transitions aux températures de  $275 \pm 2,5\text{ K}$  et  $300 \pm 2,5\text{ K}$ . Il s'agit bien du même matériau que celui étudié par AMES dont les résultats ont été publiés [58-60]. Pour un champ magnétique de 1 Tesla, la transition autour de 300 K *disparaît*. Seulement la transition près de 275 K subsiste. De plus, cette transition se déplace vers les hautes températures selon une augmentation du champ. La transition de l'état F à l'état AF se produit à plus hautes températures lorsque le champ appliqué augmente. Ce comportement a été observé et interprété lors de l'étude du  $\text{Fe}_2(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})_{1.01}$ .

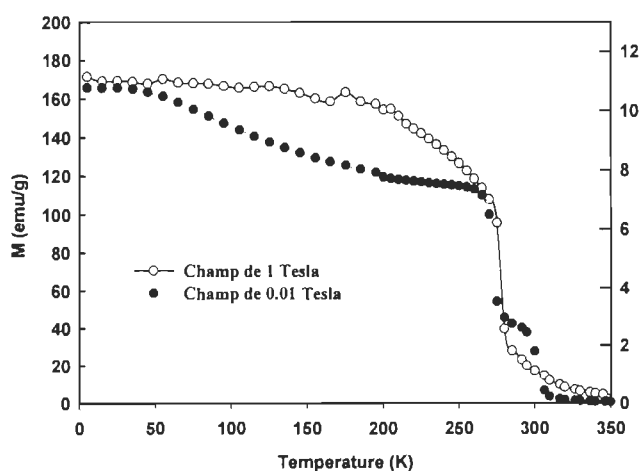


Figure IV.5.1. Variation de la magnétisation en fonction de la température selon des champs magnétique de 0,01 et 1 Tesla pour le  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ .

#### IV. 5. 2 Courbes de magnétisation en fonction du champ.

La dépendance des isothermes de magnétisation en fonction du champ a été mesurée pour des températures aux alentours de la transition. Ces mesures sont essentielles pour le calcul du  $\Delta S_{\text{Mag}}$ . Étant donné la complexité de la transition, les mesures ont été effectuées en augmentation et aussi en diminution de champ appliqué. Le calcul du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  apporte quelques différences selon l'utilisation de l'une ou l'autre des séries de mesure.

La *figure IV.5.2* montre les courbes  $M$  vs  $H$  mesurées selon une augmentation ou une diminution de champ. Ceci résulte en une hystérèse magnétique mais la magnétisation est nulle lorsque le champ est nul (pas de rémanence). Il s'agit d'un comportement typiquement métamagnétique où la magnétisation varie considérablement sous l'action d'un champ de valeur critique à une température critique. Les courbes possèdent les mêmes formes et valeurs que ceux obtenues par AMES [fig. 3 de réf. 58].

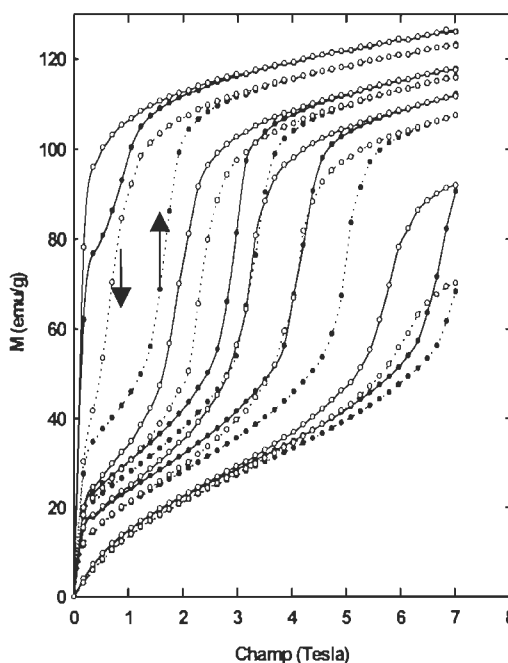


Figure IV.5.2. Courbes de magnétisation  $M$  vs  $H$  du  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  pour des températures près de la transition. Les flèches indiquent la direction de l'intensité du champ magnétique appliqué. Les courbes ont été mesurées aux températures; 272,5 K, 277,5 K, 285 K, 287,5 K, 292,5 K, 297,5 K, 307,5 K et 310 K.



### IV. 5. 3 Courbes de variation d'entropie magnétique.

Étant donné que les courbes de  $M$  vs  $H$  ont été mesurées dans les deux sens d'application du champ magnétique, il devient intéressant de calculer le  $\Delta S_{\text{Mag}}$  selon une augmentation et une diminution du champ. La *figure* IV.5.3 montre le  $\Delta S_{\text{Mag}}$  pour 2, 5 et 7 Tesla. Les courbes à champs correspondants possèdent la même forme si l'on faisait abstraction des pics qui représentent des artefacts. De plus, les plateaux des courbes calculées selon une diminution de champs (b) sont légèrement plus larges que ceux calculées selon une augmentation de champs due au phénomène d'hystérèse.

La valeur du  $\Delta S_{\text{Mag}}$  n'est pas géante puisqu'elle n'atteint que  $\approx 15$  J/kgK. Il s'agit toutefois d'une variation notable.

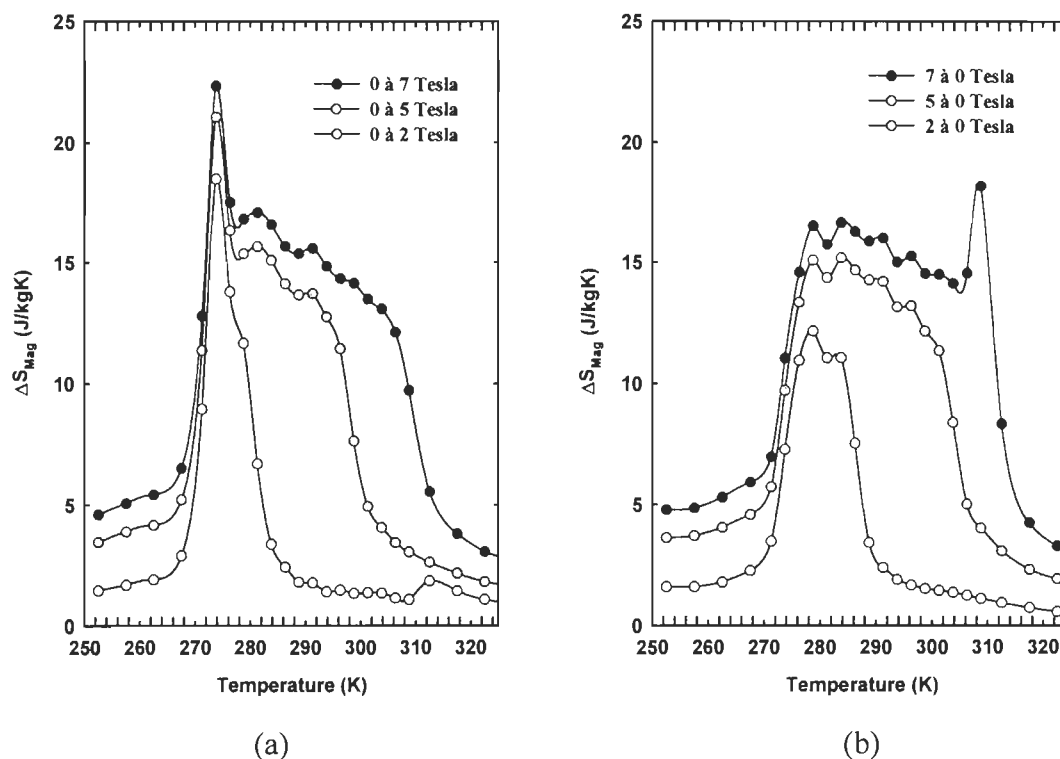


Figure IV.5.3. Variation de l'entropie magnétique du  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  selon une variation de champs magnétiques de 2, 5 et 7 Tesla pour une augmentation (a) ou une diminution (b) du champ appliqué.

#### IV. 5. 4 Courbes de variation adiabatique de la température ( $\Delta T_{ad}^{dir}$ ) .

Les courbes de  $\Delta T_{ad}^{dir}$  ont été mesurées pour des variations de champs appliqués de 2, 5 et 7 Tesla. Les seuls résultats ( $\Delta T_{ad}$ ) publiés sur ce matériau proviennent de la distance horizontale (parallèle à l'axe T) entre les courbes d'entropie du graphe S vs T. Pecharsky et Gschneider ont obtenu des  $\Delta T_{ad}$  de 15 K ( 0 à 5 Tesla ) et 8 K (0 à 2 Tesla) ce qui en fait le matériau détenant le plus grand effet magnétocalorique [58]. La figure IV.5.4 montre les résultats obtenus lors de ce travail et leurs comparaisons avec les résultats de AMES. Il faut noter que la figure (b) provient de la figure 6 de la publication de AMES [58]. En comparant les courbes pour un  $\Delta H$  de 5 Tesla, on observe de très grandes différences. En figure (b), le  $\Delta T_{ad}$  est de 15 K et la valeur correspondante pour ce travail est de 8 K, ce qui représente une différence d'environ 100%. La courbe du graphe (a) montre un plateau bien défini entre les températures 275 K et 285 K. Ce qui n'est pas le cas pour la courbe correspondante du graphe (b).

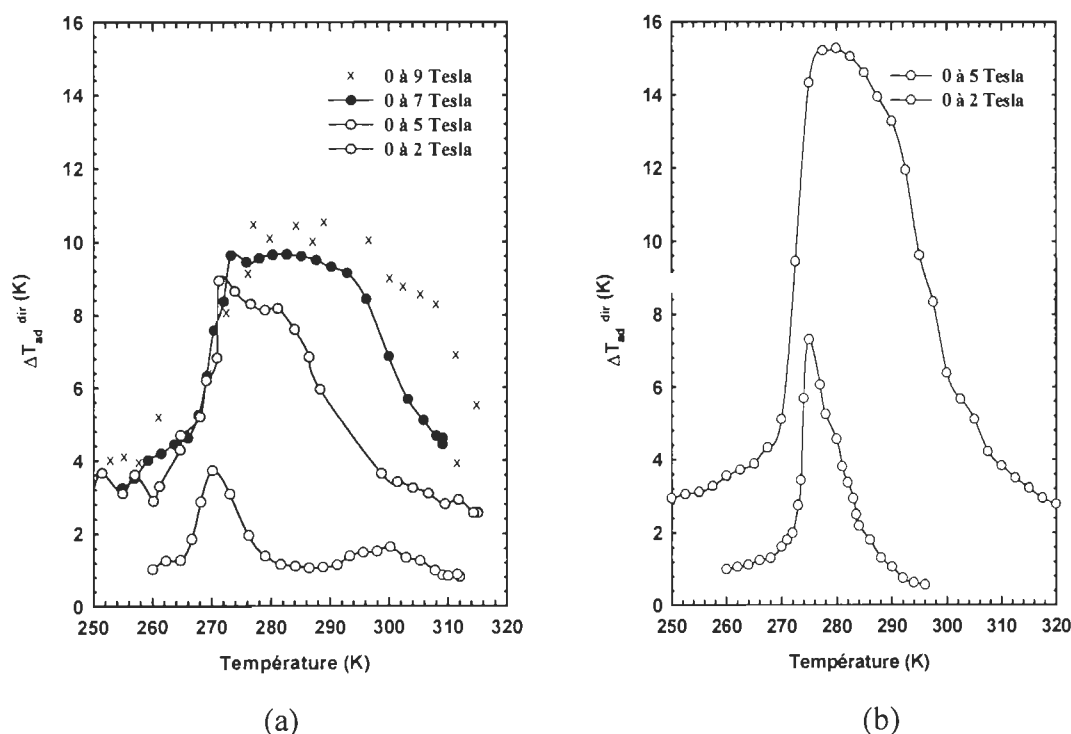


Figure IV.5.4. Variations adiabatiques de la température du  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  pour (a) ce travail et (b) selon réf. [59].

#### IV. 5. 5 Discussion des propriétés magnétocaloriques du $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ .

L'interprétation des effets magnétocaloriques du  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  peut être faite selon les concepts de la transition métamagnétique. On assume des sous réseaux d'atomes qui possèdent des moments localisés (pour les atomes de Gd). Ces regroupements de moments possèdent différents moments globaux ( $\mu_1$  et  $\mu_2$ ) représentant la contribution magnétique de chacun des sous réseaux.

Le  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  possède une TPPO (de F à AF) à la température de 275 K en absence de champ magnétique. Pour déterminer l'origine exacte des transitions, il faut soumettre l'échantillon à la diffraction des neutrons. Par contre, selon les propriétés magnétiques, il est possible de supposer que la transition près de 300 K est un point de Néel (transition antiferromagnétique à paramagnétique).

Selon une augmentation de la température et en absence de champ magnétique, le  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  démontre la série d'états magnétiques suivante: ferromagnétique F ( jusqu'à 275 K), antiferromagnétique AF ( 275 K < T < 300 K) et paramagnétique P ( T > 300 K).

En ajoutant la dépendance du champ magnétique, la transition  $F \Rightarrow AF$  se déplace vers des températures plus élevées qui sont déterminées selon la valeur du champ appliqué. En ce qui concerne la température de Néel, sa dépendance par rapport aux valeurs de champs magnétiques appliquées est difficile à déterminer. On peut supposer que ce point devrait disparaître selon un très forte valeur de champ pour permettre une transition directe entre les états  $F \Rightarrow P$ .

En fait, les transitions  $AF \Rightarrow F$  aux températures plus grandes que 275 K ne sont pas spontanées et représentent des transitions métamagnétiques induites par l'application du champ.

Cette structure magnétique simple et supposée, peut donner une interprétation des propriétés magnétothermiques déterminées expérimentalement. Le plateau observé pour le graphe du  $\Delta T_{ad}$  en fonction de la température (*figure IV.5.4 (a)*) est relié au bascule du moment global de l'un des sous réseaux (transition métamagnétique). On sait que la transition métamagnétique est possible seulement entre les températures  $T_0 = 275$  K et  $\approx 300$  K où le matériau démontre l'état AF en absence de champ magnétique. La variation

d'état du corps est aussi attribuable à l'effet direct du champ et de la température sur l'alignement (ordre) des moments de chacun des sous réseaux.

Sous la température de 275 K, le matériau se trouve dans l'état F avec ou sans la présence du champ magnétique. L'effet du champ vient seulement améliorer l'alignement des moments venant ainsi modifier l'état du corps et il en résulte un EMC ( $\Delta T_{ad}^{dir}$ ) de 4 K. Lorsque la température est juste au-dessus de 275 K, l'état magnétique du corps est différent en présence ou en absence du champ.

Sous l'action du champ, le corps démontre la transition métamagnétique plus la contribution de l'alignement des moments. Tant que la transition métamagnétique est possible pour les températures ( $T < T_{Crit}$ ) où le champ est appliqué ( $H > H_{Crit}$ ), la valeur du  $\Delta T_{ad}^{dir}$  reste approximativement constante. Par la suite, à plus hautes températures ( $T > T_{Crit}$ ) où la transition métamagnétique est absente, l'application du champ contribue seulement à la variation de l'état du corps par alignement des moments.

## CONCLUSION

Notre objectif principal était de déterminer expérimentalement l'effet magnétocalorique (EMC) de certains intermétalliques choisis. La vérification des méthodes d'évaluation de l'EMC ( $\Delta T_{ad}$ ) lors de transitions de phases du premier ordre (TPPO) a été réalisée pour l'intermétallique  $\text{ErCo}_2$ . La validité de l'utilisation des relations classiques, telle que la relation de Maxwell, pour évaluer la variation d'entropie magnétique lors de TPPO était également l'un des objectifs de ce travail.

Nous avons exposé différents résultats de variations de l'entropie magnétique ( $\Delta S_{\text{Mag}}$ ) et de variation adiabatique de la température ( $\Delta T_{ad}^{\text{dir}}$ ) pour des transitions de phases du premier ordre et lors de transitions métamagnétiques. Les résultats de  $\Delta T_{ad}^{\text{dir}}$  en fonction de la température pour des transitions métamagnétiques sont originaux puisqu'aucune autre recherche n'avait montré ce type de résultats auparavant.

L'analyse des données expérimentales obtenues lors de transition de phases métamagnétiques permet de conclure sur des propriétés caractéristiques de l'EMC lors de ce type de transition. En présence d'une transition métamagnétique de l'état antiferromagnétique (AF) à l'état ferromagnétique (F), l'EMC; (1) possède la valeur maximale à la température  $T_0$  (température de transition  $\text{AF} \Rightarrow \text{F}$  à champ nul), (2) présente des valeurs relativement constantes (plateau) pour des variations de champs élevés  $H$  entre les températures  $T_0$  et  $T_{\text{Crit}}(H)$ , (3) montre un élargissement du plateau en fonction du champ magnétique appliqué  $H$ .

Ces caractéristiques de l'EMC sont valides lors d'une transition métamagnétique pour un système magnétique où le modèle des moments localisés peut être appliqué.

La validité des relations classiques (tel que la relation de Maxwell) pour évaluer l'effet magnétocalorique a été vérifiée lors d'une transition de phases du premier ordre à l'aide de l'intermétallique  $\text{ErCo}_2$  présentant ce type de transition entre les états ferromagnétique et paramagnétique. L'évaluation de la variation d'entropie magnétique lors d'une transition de phases du second ordre (TPSO) peut s'effectuer par ces relations classiques puisqu'elle implique; (1) des moments magnétiques localisés, (2) une fonction *continue* de la magnétisation en fonction de la température et du champ magnétique et (3)

une variation de la magnétisation mesurée représentant les changements du paramètre d'ordre magnétique.

Par contre, la TPPO et particulièrement la transition métamagnétique implique; (1) des modèles de magnétisme avec les électrons libres qui sont difficiles à analyser au point de vue magnétocalorique, (2) une fonction *discontinue* de la magnétisation en fonction de la température et du champ magnétique, (3) une variation de la magnétisation mesurée ne représentant pas toujours les changements du paramètre d'ordre magnétique.

Il est clair que les conditions d'utilisation de la relation de Maxwell sont respectées lors d'une TPSO et ne le sont pas lors d'une TPPO.

De plus, l'évaluation du  $\Delta T_{ad}$  lors d'une TPPO doit être faite par méthode thermique, i.e. en mesurant les courbes de chaleur spécifique et en déduisant sa valeur des courbes d'entropies.

Il demeure cependant que l'évaluation du  $\Delta S_{Mag}$  par la relation de Maxwell lors de TPPO est un moyen de recherche rapide et relativement moins dispendieux qui doit toutefois être effectuée avec prudence tout en sachant que les résultats sont quelques peu erronés.

Ce travail comporte aussi des mesures directes de  $\Delta T_{ad}^{dir}$  lors de transitions métamagnétiques entre les phases ferromagnétique  $\Rightarrow$  paramagnétique, ferromagnétique  $\Rightarrow$  antiferromagnétique et lors de TPSO entre les phases ferromagnétique  $\Rightarrow$  paramagnétique. Les EMC ont été quantifiés pour les matériaux étudiés et voici les résultats pour une variation de champ appliqué de 7 Tesla;  $ErCo_2$  ( 10 K à 31 K),  $HoCo_2$  ( 7 K à 75 K),  $DyCo_2$  ( 6 K à 140 K),  $DyAl_2$  ( 6 K à 62 K),  $GdNi_2$  ( 6 K à 75 K),  $Fe_2(Hf_{0.83}Ta_{0.17})_{1.01}$  (3,5 K entre 195 K et 240 K) et le  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  (10 K entre 275 K et 295 K). Les  $\Delta T_{ad}^{dir}$  possèdent des incertitudes expérimentales de  $\pm 1K$  sur la valeur absolue et de  $\pm 2,5 K$  sur la température où se situe cette valeur.

Les matériaux démontrant des TPPO étudiés dans ce travail offrent des EMC plus importants que les matériaux ayant des TPSO. Par contre, on ne peut catégoriser ces EMC comme étant géants, y compris le matériau  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Weiss et A. Piccard, Acad. Sci., **166**, 352 (1918).
- [2] P. Debye, Ann. Physik, **81**, 1154 (1926).
- [3] W. F. Giaque, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1870 (1927).
- [4] G. V. Brown, J. Appl. Phys., **47** (8), 3673 (1976).
- [5] S. M. Benford et G. V. Brown, J. Appl. Phys., **52** (3), 2110 (1981).
- [6] M. Foldeaki, R. Chahine et T. K. Bose, J. Appl. Phys., **77** (7), 3528 (1995).
- [7] A. M. Tishin, Cryogenics, **30**, 127 (1990).
- [8] M. Foldeaki, A. Giguère, B. R. Gopal, R. Chahine et T. K. Bose, X. Y. Liu, J. A. Barclay, J. Magn. Magn. Mater., **174**, 295 (1997).
- [9] M. Foldeaki, W. Schnelle, E. Gmelin, P. Bénard, B. Koszegi, A. Giguère, R. Chahine et T. K. Bose, J. Appl. Phys., **82** (1), 309 (1997).
- [10] T. Hashimoto, K. Matsumoto, T. Kurihara, T. Numazawa, A. Tomokiyo, H. Yayama, T. Goto, S. Todo et M. Sahashi, Adv. Cryog. Eng., **32**, 279 (1986).
- [11] K. A. Gschneider, Jr., V. K. Pecharsky et S. K. Malik, Présenté à la conférence International Cryogenic Materials Conference, Portland, OR, 1997, publié dans Adv. Cryo. Eng. (1998).
- [12] V. K. Pecharsky et K. A. Gschneider, Présenté à la conférence International Cryogenic Materials Conference, Portland, OR, 1997, publié dans Adv. Cryo. Eng. (1998).
- [13] M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, G. Myalikgulyev, S. A. Nikitin, A. M. Tishin et A. L. Tyurin, Cryogenics, **32**, 10, 867 (1992).
- [14] M. P. Annaorazov, S. A. Nikitin, et A. L. Tyurin, K. A. Asatryan, A. Kh. Dovletov, J. Appl. Phys., **79**, 3, 1689 (1996).
- [15] A. Kowalczyk, J. Baszynski, A. Szajek, J. Kovac et I. Skorvanek, J. Magn. Magn. Mater., **152**, L279 (1996).
- [16] Kowalczyk, A. Szajek, J. Baszynski, J. Kovac et G. Chelkowska, J. Magn. Magn. Mater., **166**, 237 (1997).
- [17] M. Cyrot et M. Lavagna, J. Phys., **40**, 763 (1979).

- [18] L. Nordström, M. S. S. Brooks et B. Johansson, J. Appl. Phys., **70** (10), 6583 (1991).
- [19] D. Bloch, D. M. Edwards, M. Shimizu et J. Voiron, J. Phys. F: Metal Phys., **5**, 1217 (1975).
- [20] U. Atzmony et G. Dublon, Physica B, **86-88B**, 167 (1977).
- [21] E. Burzo, Phys. Rev. B, **6** (7), 2882 (1972).
- [22] D. Gignoux, F. Givord et J. Schweizer, J. Phys. F, **7** (9), 1823 (1977).
- [23] Nguyen Huu Duc, Than Duc Hien, Phan Phuong Mai et P. E. Brommer, Physica B, **172**, 399 (1991).
- [24] H. Sato, H. Henmi, Y. Kobayashi, Y. Aoki, H. Yamamoto, T. Shinjo et V. Sechovsky, J. Appl. Phys., **76** (10), 6919 (1994).
- [25] E. P. Wohlfarth et P. Rhodes, Phil. Mag., **7**, 1817 (1962).
- [26] M. Shimizu, J. Phys., **43**, 155 (1982).
- [27] S. Yu. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. B, **57**, 6, 3478 (1998).
- [28] K. P. Belov, *Magnetic Transitions*, Traduit du Russe par W. H. Furry (New-York: Consultants Bureau) (1959).
- [29] A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Japan, **14**, 807 (1959).
- [30] R. J. Elliott, *Magnetic properties of rare earth metals*, (Plenum Publishing Company Ltd., Londres, 1972).
- [31] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Traduit de l'Anglais par A. Honnart, (Dunod, Paris, 1970).
- [32] R. Becker et W. Döring, *Ferromagnetismus*, (Springer, Berlin, 1939).
- [33] L. D. Landau et E. M. Lifchitz, *Physique Statistique, Première Partie*, traduit du Russe par S. Medvédev, (Edition Mir, 1984).
- [34] A. Arrott, Phys. Rev., **108** (6), 1394 (1957).
- [35] C. P. Bean et D. S. Rodbell, Phys. Rev., **126** (1), 104 (1962).
- [36] J. Kamarad, Z. Arnold et M. R. Ibarra, J. Magn. Magn. Mater., **140-144**, 837 (1995).
- [37] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, (Oxford University Press Inc., New-York, 1997)



- [38] S. A. Nikitin et A. M. Tishin, *Cryogenics*, **31**, 166 (1991).
- [39] N. H. Duc, T. D. Hien, P. E. Brommer et J. J. M. Franse, *J. Phys. F*, **18**, 275 (1988).
- [40] T. Goto, H. Aruga Katori, T. Sakakibara, H. Mitamura, K. Fukamichi et K. Murata, *J. Appl. Phys.*, **76** (10), 6682 (1994).
- [41] R. M. Moon, W. C. Koehler et J. Farrell, *J. Appl. Phys.*, **36** (3 pt.2), 978 (1963).
- [42] J. W. Ross et J. Crangle, *Phys. Rev.*, **133** (2A), A509 (1964).
- [43] G. Petrich et R. L. Mossbauer, *Phys. Lett.*, **26A** (9), 403 (1968).
- [44] D. Bloch et R. Lemaire, *Phys. Rev. B*, **2** (7), 2648 (1970).
- [45] T. D. Cuong, L. Havela, V. Sechovsky, A. V. Andreev, Z. Arnold, J. Kamarad et N. H. Duc, *J. Appl. Phys.*, **81**, 4221 (1997).
- [46] K. H. J. Bushov, *reports on Progress in Physics*, **42**, 1373 (1979).
- [47] R. M. Moon, W. C. Kochler et J. Farrel, *J. Appl. Phys.*, **36**, 978 (1966).
- [48] A. Giguère, M. Foldeaki et R. Chahine, publié dans *Phys. Rev. B* (1999).
- [49] J. Voiron, A. Berton et J. Chaussy, *Phys. Lett.*, **50A** (1), 17 (1974).
- [50] T. Hashimoto, K. Matsumoto, T. Kurihara et T. Numazawa, *Adv. Cryo. Eng.*, **32**, 279 (1986).
- [51] M. Foldeaki, A. Giguère, R. Chahine et T. K. Bose, Présenté à la conférence International Cryogenic Materials Conference, Portland, OR, 1997, publié dans *Adv. Cryo. Eng.* (1998).
- [52] R. Hauser, E. Bauer, E. Gratz, M. Rotter, G. Hilscher, H. Michor et A. S. Markosyan, *Physica B*, **237-238**, 577 (1997).
- [53] Y. Nishihara et Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Japan*, **51**, 1333 (1982).
- [54] Y. Nishihara et Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Japan*, **52**, 3630 (1983).
- [55] Y. Nishihara et Y. Yamaguchi, *J. Magn. magn. Mater.*, **31-34**, 77 (1983).
- [56] H. Wada, N. Shimamura et M. Shiga, *Phys. Rev. B*, **48** (14), 10221 (1993).
- [57] J.F. Herbst, C. D. Fuerst et R. D. McMichael, *J. Appl. Phys.*, **79** (8), 5998 (1996).
- [58] V. K. Pecharsky et K. A. Gschneider Jr, *Phys. Lett.*, **78** (23), 4494 (1997).
- [59] V. K. Pecharsky et K. A. Gschneider Jr, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (24), 3299 (1997).
- [60] V. K. Pecharsky et K. A. Gschneider Jr, *J. Magn. Magn. Mater*, **167**, L179 (1997).
- [61] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, (Addison- Wesley metallurgy series, 1956).

- [62] L. V. Azaroff, *Elements of X-ray crystallography*, (Mcgrh, 1968).
- [63] B.D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, (Addison-Wesley, 1972)
- [64] B. R. Gopal, R. Chahine et T. K. Bose, Rev. Sci. Instrum., **68** (4), 1818, (1997).
- [65] T. Inoue, S. G. Sankar, R. S. Craig et W. E. Wallace, J. Phys. Solids, **38**, 487 (1977).
- [66] S. Jaakkola, Phys. Lett., **50A** (1), 35 (1974).
- [67] J. A. Cannon, J. I. Budnick, R. S. Craig, S.G. Sankar et D. A. Keller, *Journal of magnetism and magnetic materials - 1972*, p. 905 (New-York: American Institute of Physics, 1973).
- [68] M. Foldeaki, A. Giguere, B. R. Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, X. Y. Liu et J. A. Barclay, J. Magn. Magn. Mater., **174**, 295 (1997).
- [69] M. Imai, H. Wada et M. Shiga, J. Magn. Magn. Mater, **140-144**, 835 (1995).
- [70] A. J. P. Meyer et P. Taglang, J. Phys. Rad., **14**, 82 (1953).

## ANNEXE I: Graphiques des spectres de diffraction des rayons X pour les échantillons fabriqués.

Les graphiques présentés dans cette annexe sont les résultats du contrôle de qualité des matériaux fabriqués dans le cadre de ce travail. Les graphiques présentent quatre sections où la première est le spectre de diffraction des rayons X obtenues pour chacun des échantillons. Les trois autres sections sont des spectres de la banque de donnée provenant de différents laboratoires.

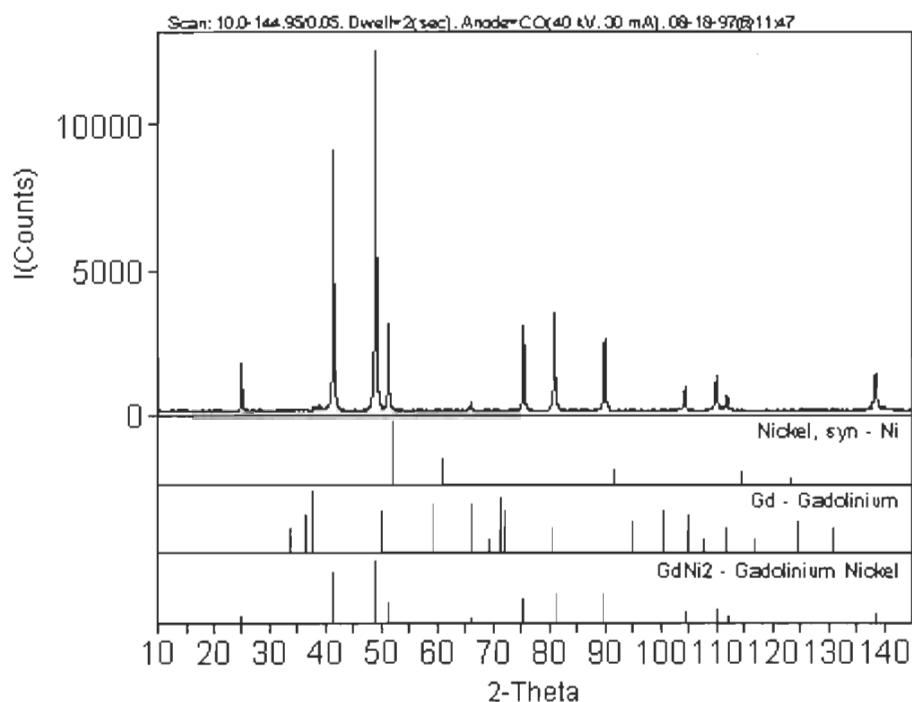


Figure AI.1. Spectre de diffraction des rayons X pour le  $\text{DyNi}_2$ .

Le spectre de comparaison du  $\text{DyNi}_2$  n'est pas disponible dans la banque de donné. Il est possible de comparer avec le spectre du  $\text{GdNi}_2$  qui possède une structure semblable au  $\text{DyNi}_2$  étant donné les dimensions semblables des atomes de Dy et de Gd.

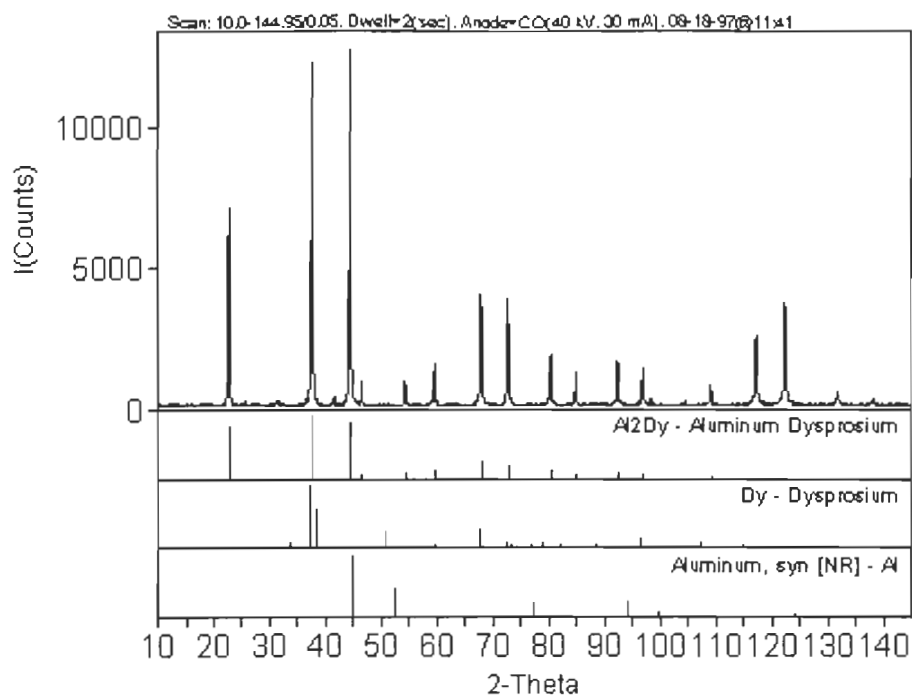


Figure AI.2. Spectre de diffraction des rayons X pour le DyAl<sub>2</sub>.

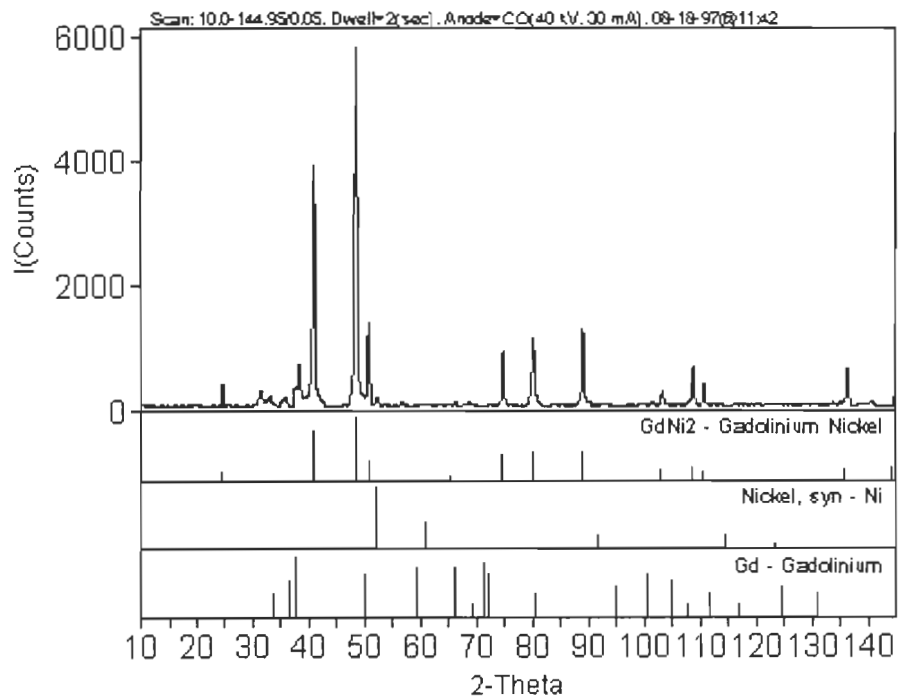


Figure AI.3. Spectre de diffraction des rayons X pour le GdNi<sub>2</sub>.

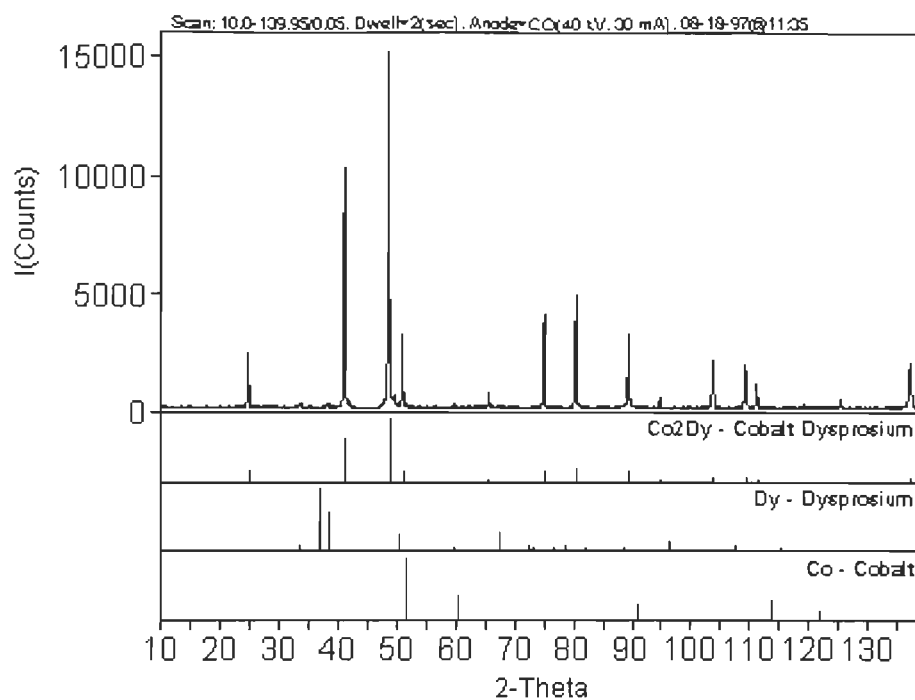


Figure AI.4. Spectre de diffraction des rayons X pour le  $\text{DyCo}_2$ .

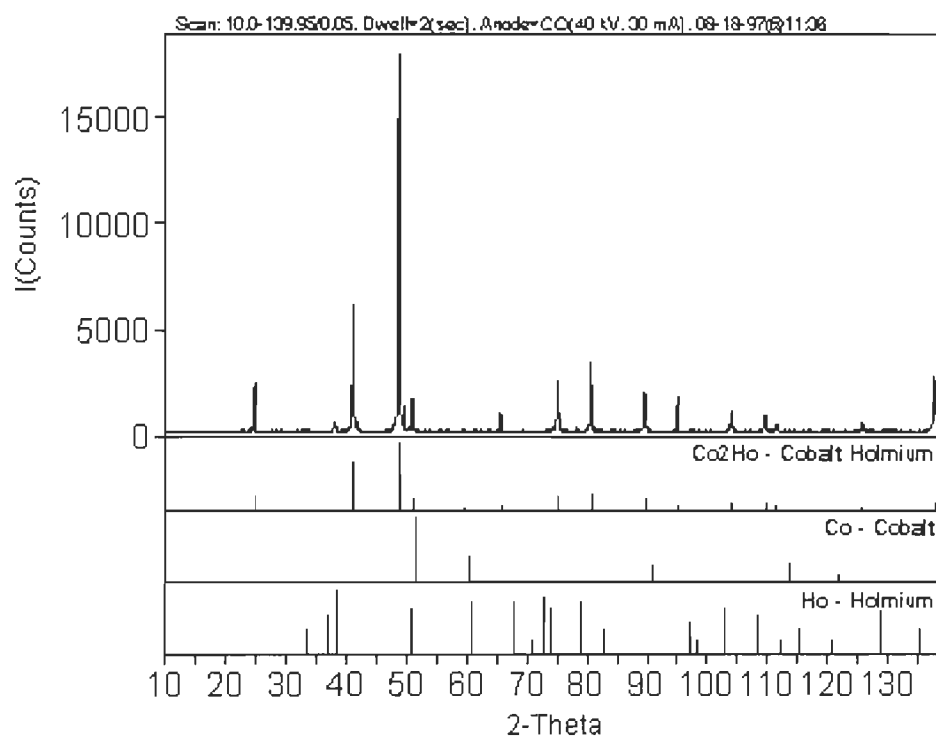


Figure AI.5. Spectre de diffraction des rayons X pour le  $\text{HoCo}_2$ .

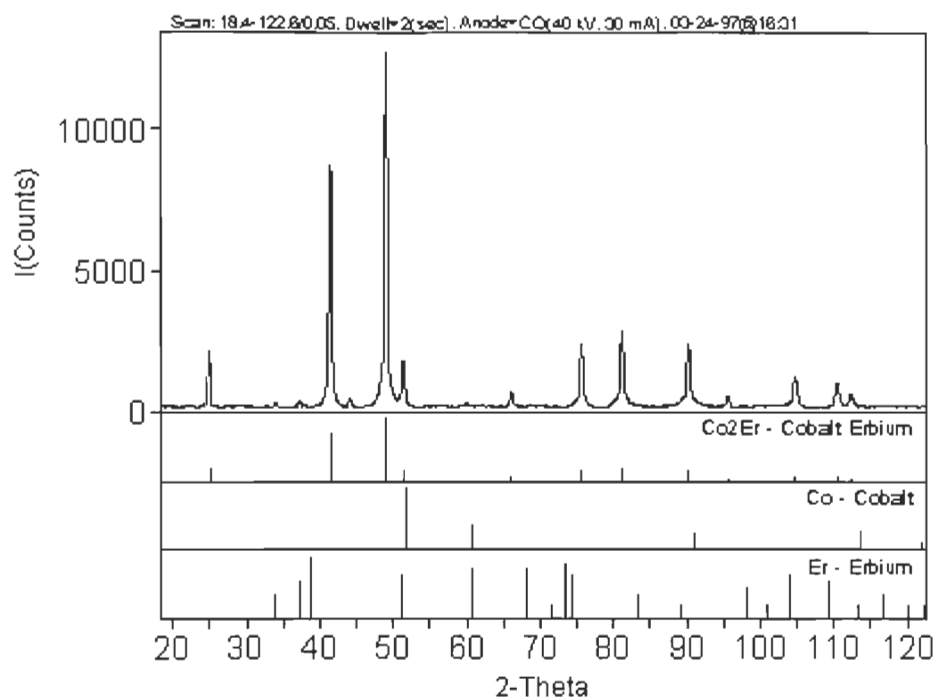


Figure AI.6. Spectre de diffraction des rayons X pour le ErCo<sub>2</sub> type (A).

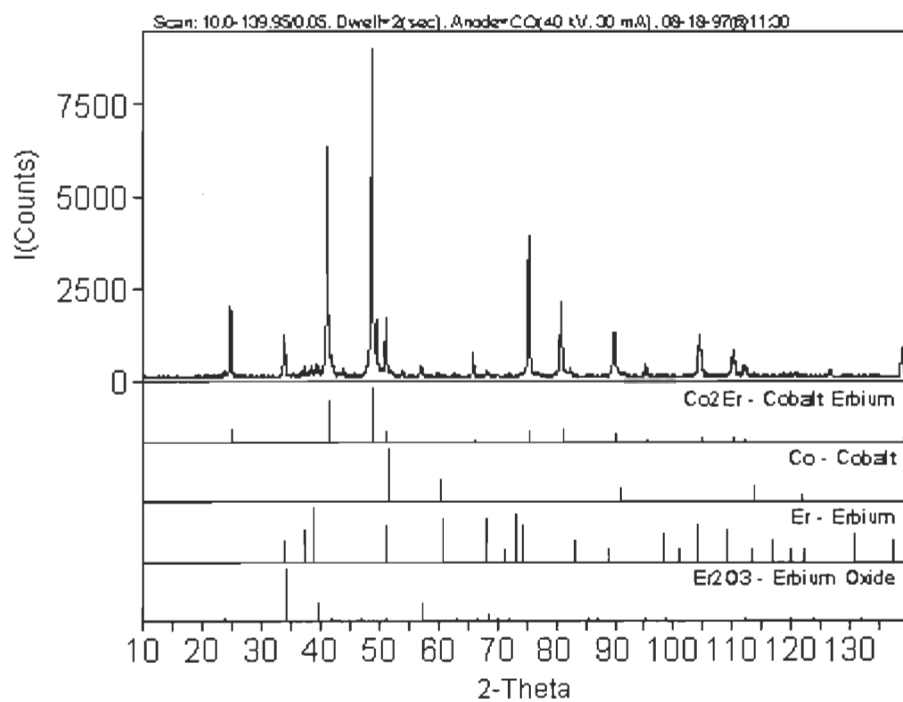


Figure AI.7. Spectre de diffraction des rayons X pour le ErCo<sub>2</sub> type (B).

**ANNEXE II: Publication acceptée par la revue scientifique  
*Physical Review B*.**

**Magnetic properties of Dy-Zr nanocomposites**

**A. Giguere, M. Foldeaki, R. A. Dunlap\*, R. Chahine**

Institut de Recherche sur l'Hydrogène,  
Université du Québec à Trois-Rivières, Québec, Canada

\*Department of Physics, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada

As part of a search for materials which exhibit enhanced magnetocaloric effect, the magnetic properties of amorphous  $\text{Dy}_{70}\text{Zr}_{30}$  and  $\text{Dy}_{30}\text{Zr}_{70}$  alloys were investigated in the temperature range of 5 - 300 K and at magnetic fields up to 7 Tesla. The results show that these materials can be described as nanocomposites, with interacting clusters below a critical temperature  $T_F$  and simple paramagnetism above 120 K. Below 120 K the magnetization is history dependent up to a critical field determined by the composition. Field cooling results in a shift of the low temperature hysteresis loop along the magnetization axis, without influencing the shape. The magnetic entropy change peaks at the same temperature for both compositions, with a composition dependent peak height, offering a unique tunability of the magnetocaloric effect. The results are interpreted in terms of existing theories of cluster glasses.

## I. INTRODUCTION

Magnetic refrigeration is a promising technology that offers the potential of higher efficiency and lower capital and operation costs than conventional refrigeration.<sup>1-4</sup> This technique exploits the magnetocaloric effect (MCE), i.e. the adiabatic temperature change or isothermal entropy change upon application or removal of an external field. As at temperatures above cryogenic range the MCE becomes significant only at the transition temperature of certain ordered magnetic materials, the development of such magnetic refrigerant materials is critical for the effective operation of magnetic refrigerators, especially if the refrigerator is intended to operate over an extended temperature range. In this case a composite refrigerator body has to be used, where the operational cycle determines the relation between the magnetocaloric properties of the components present.<sup>5-7</sup> In other words, each refrigerator body has to be composed of a series of magnetic materials with different transition temperatures, and the MCE of these components has to follow a pre-determined function. On this basis, the tunability of magnetocaloric properties (i.e. to change their values as required by simple measures) is just as important as the highest possible magnetocaloric effect itself.

Nanocomposites consisting of a non-magnetic matrix and magnetic nano-particles carry the promise of an enhanced magnetocaloric effect due the ordering of interacting particles. If the system consists of paramagnetic atoms distributed randomly in a non-magnetic matrix, the differential magnetocaloric effect (MCE) upon application of magnetic field is<sup>8</sup>:

$$dT_{ad} = \left( \frac{1}{C_p} \right) \mu_0 V \left\{ \frac{N\mu^2}{3k_B} \right\} \left[ \frac{H}{T} \right] dH \quad (1)$$



where  $C_p$  is the specific heat with magnetic field  $H$  and temperature  $T$ ,  $V$  is the volume of the material,  $\mu_0$  is the vacuum's permittivity,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $N$  and  $\mu$  are the number of magnetic atoms and their magnetic moment respectively. If these atoms order ferromagnetically below  $T_C$ , the MCE is<sup>8</sup>:

$$dT_{ferro} = \Omega \left\{ \frac{HT}{(T - T_C)^2} \right\} dH \quad \text{where} \quad \Omega = \left( \frac{1}{C_p} \right) \mu_0 V \left\{ \frac{N\mu^2}{3k_B} \right\} \quad (2)$$

If the magnetic atoms are not completely soluble in the matrix, they might precipitate to form clusters. The material is superparamagnetic when the atoms are ordered within these clusters but no interaction exists between the clusters themselves. The average magnetic moment of each cluster equals  $(N/n)\mu$ , where  $n$  is the number of clusters. The MCE of this system is<sup>8</sup>:

$$dT_{nano} = \Omega \left\{ \frac{N}{n} \right\} \left[ \frac{H}{T} \right] dH \quad (3)$$

As  $n \ll N$ , under identical conditions and below the ordering temperature of the atoms in the clusters,  $dT_{nano} > dT_{para}$ . When there is an interaction between the magnetic moments associated with the clusters, the material is referred to as a superferromagnet and the MCE is<sup>8</sup>:

$$dT_{nano\_ferro} = \Omega \left\{ \frac{N}{n} \right\} \left[ \frac{HT}{(T - T_B)^2} \right] dH \quad (4)$$

where  $T_B$  is the temperature at which the cluster moments become magnetically ordered. The superferromagnet has higher MCE than the superparamagnet. If the transition temperature of a ferromagnet is the same as that of a superferromagnet, the latter will have a higher MCE for otherwise identical conditions (i.e. moment concentration, total heat capacity, etc.).

The magnetic properties of nanocomposites are expected to be different than the bulk magnetic materials.<sup>9</sup> Although theoretical considerations suggest a significant effect<sup>10, 11</sup>, very few experimental data can be found in the literature on the magnetocaloric effect (MCE) of nanocomposite materials and detailed magnetic characterization is also lacking. The magnetization/coercivity mechanism of nanocomposites corresponds to the rotation of small particles under the influence of external field.<sup>12</sup> Based on local anisotropy, the mobility of clusters is size dependent, and a size distribution of cluster sizes results in unique properties.<sup>13</sup>

Rapidly solidified alloys of immiscible metals constitute a good approximation to nanocomposites. The Dy-Zr system was chosen as model material in order to investigate these properties. Two different compositions,  $Dy_{70}Zr_{30}$  and  $Dy_{30}Zr_{70}$  were studied. This new type of materials display unusual properties and experimental results can be qualitatively interpreted on the basis of the cluster glass model.

## II. EXPERIMENTAL METHODS

The alloys of  $\text{Dy}_x\text{Zr}_{100-x}$  with  $x = 30$  and  $70$  were prepared by arc melting elemental constituents of at least 99.9% purity in an argon atmosphere. Turning and remelting several times ensured the homogeneity of the samples. A homogeneous ingot was especially difficult to achieve for the higher Zr concentration. Amorphous ribbons were prepared via conventional melt spinning and their amorphicities were confirmed by the absence of sharp peaks in the X-ray diffraction spectrum. The  $\text{Dy}_{70}\text{Zr}_{30}$  was completely amorphous, while  $\text{Dy}_{30}\text{Zr}_{70}$  showed traces of crystalline Dy and Zr.

The magnetic study was performed with a commercial superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer with the field along the long axis on the ribbon. The applied field ranged from 0 to 7 T and the temperature from 5 to 300 K.

For the zero field cooled (ZFC) magnetization measurements, the samples were first cooled down to 5 K in zero field, then the magnetic field was applied and the temperature raised to 250 K in 5 K steps. Thereafter, temperature was reduced to 5 K without changing the applied field. The field-cooled (FC) magnetization was then measured with increasing temperature.

The onset of irreversibility at temperature  $T_F$  is defined as the deviation point of the magnetic susceptibility curves measured for ZFC and FC conditions. In our case, the ZFC and FC curves run tangentially over a non-negligible range of temperature, thus the subjective experimental error in  $T_F$  is significant.

Hysteresis loop measurements were carried out at 10 K, after cooling in different fields (0 to 6 Tesla) from room temperature. In FC conditions, the cooling field corresponds to the maximum applied field and hysteresis loops were always measured in fields decreasing from this maximum.

Magnetization curves were measured in the temperature range of 50-150 K with a temperature step of 5 K, to allow the calculation of the thermodynamic transition temperature and the magnetic entropy change as a function of the applied field and temperature. The magnetic entropy change ( $\Delta S_M$ ) was calculated from the magnetization (M vs. H) curves, using a simplified numerical approach<sup>14</sup>:

$$\left| \Delta S_M \left( \frac{T_{i+1} + T_i}{2} \right) \right| = \frac{1}{T_i - T_{i+1}} \sum_j \left( M_i - M_{i+1} \right)_{H_j} \Delta H_j \quad (5)$$

where  $M_i$  and  $M_{i+1}$  are the magnetization values measured at a field  $H_j$ , at temperatures  $T_i$  and  $T_{i+1}$  respectively, and  $\Delta H_j$  is the field increment.

### III- RESULTS AND DISCUSSION

Dy and Zr are immiscible metals, with no range of mutual solubility.<sup>15</sup> Consequently Dy-Zr alloys consist of regions of pure Dy and Zr. However, if a treatment prevents macroscopic segregation, the alloys can be considered as nanocomposites. In the case of amorphous ribbons, the solidification is fast enough to keep the two metals randomly distributed. Zr atoms are non- magnetic, while Dy atoms carry a magnetic moment. From a magnetic point of view, the system is an array of randomly distributed magnetic clusters in a non-magnetic matrix. Resulting from the rapid solidification process, the clusters display a Gaussian-like size distribution characterized by maximal and minimal diameters.

Inside the clusters, the spins may or may not be ordered magnetically, depending on the temperature. Below the ordering temperature, the clusters behave as single domain particles. Above the ordering temperature, the material behaves as a normal paramagnet. The obtained Curie constants and the resulting effective atomic moments are consistent with the Dy concentration:  $p_{\text{eff}}(\text{Dy})$  equals  $11.5 \mu_B$  for  $\text{Dy}_{30}\text{Zr}_{70}$  and  $10.1 \mu_B$  for  $\text{Dy}_{70}\text{Zr}_{30}$ , being equal within experimental/numerical error to Dy's  $10.64 \mu_B$ . Depending on the temperature, cluster size, and applied field, a long-range order of the clusters might also exist. This type of material is called a cluster glass, in analogy to a spin glass, and to our knowledge, its experimental properties have not been described in detail yet.

The freezing temperature  $T_F$  of a cluster is the temperature below which the magnetic moment is immobilized in a random direction or along the direction of the applied field. Susceptibility measurements determine the (field dependent) temperature where the FC and ZFC curves deviate. With decreasing fields, the upper limit of this

temperature equals the ordering temperature of the moments inside the clusters. Obviously, non-magnetic clusters do not show different behavior on field-cooling or zero-field cooling.

Figure 1 shows the ZFC and FC susceptibility  $\chi$  as a function of the temperature between 5 K and 200 K. The ZFC susceptibility shows a peak at about 80 K and the FC values continue to increase with decreasing temperature. For the lowest applied field (0.01 Tesla) the deviation of  $M_{FC}$  and  $M_{ZFC}$  begins at around 120 K for both samples. This temperature ( $T_F^{\max}$ ) decreases with increasing applied field and it is the temperature where the first clusters begin to freeze in a given direction. The lower limit of the temperature is determined by the freezing of the last cluster and might equal 0 K; i.e. there might be particles, which never freeze. This point of irreversibility cannot be readily observed under magnetic fields higher than 1.5 Tesla for  $Dy_{30}Zr_{70}$  and 0.6 Tesla for  $Dy_{70}Zr_{30}$ . The field dependence of the temperature for this onset of irreversibility is consistent with an Almeida-Thouless (AT) line<sup>16</sup> (Fig. 2), but the significant experimental error does not allow for a detailed evaluation of the fitting parameters. Above the AT line there is no freezing and the material behaves like a "normal" ferro- or paramagnet.

The model suggested below is able to explain the difference between ZFC and FC susceptibilities<sup>17,18</sup>, the behavior of the ZFC and FC hysteresis as well as the magnetic entropy change calculated from the isothermal magnetization curves.

During zero field cooling, the moments of the particles freeze in random directions. If the applied field below the freezing temperature is not strong enough to re-orient the particles, the ZFC susceptibility remains close to zero. As the temperature increases, the (size-dependent) mobility of the particles increases and more and more

particles become oriented with the field. As a result, the susceptibility increases with temperature until all particles become oriented for the given field. Thereafter, the susceptibility decreases under the effect of increasing temperature and increasing spin disorder as a consequence. The maximum becomes less and less pronounced with increasing fields and disappears between 0.2 and 0.5 T for  $\text{Dy}_{70}\text{Zr}_{30}$  and at about 0.5 T for  $\text{Dy}_{30}\text{Zr}_{70}$ . During field cooling, the particles are aligned along the direction of the field, as a consequence the susceptibility remains high at low temperatures and increases upon cooling, as more and more particles become frozen in the direction of the field. For a spin glass, the FC curve flattens off below the freezing point<sup>19, 20</sup>, as the identical spins freeze all at once at the characteristic temperature. The difference between ZFC and FC susceptibility decreases with increasing field, as a stronger field is able to orient more particles even at low temperatures. The described effect of size distribution is characteristic for cluster glasses.

Figure 3 (a) shows the hysteresis loops of  $\text{Dy}_{70}\text{Zr}_{30}$  alloys at 10 K in fields up to 2 Tesla. The FC <sup>0.5 Tesla</sup> loop is vertically shifted as compared to the ZFC <sup>0.5 Tesla</sup> hysteresis loop. The difference between the  $M_{\text{ZFC}}$  and  $M_{\text{FC}}$  depends only on the cooling field, but remains constant for all measuring fields. Figure 3 (b) shows a similar behavior for  $\text{Dy}_{30}\text{Zr}_{70}$  where the shifts are also vertical and constant for each hysteresis loop. The magnetization values of the FC <sup>1 Tesla</sup> hysteresis loop of  $\text{Dy}_{30}\text{Zr}_{70}$  are always positive and the loop is shifted against the saturated loop. The FC/ZFC loops become identical at 2 Tesla and 4 Tesla for  $\text{Dy}_{70}\text{Zr}_{30}$  and  $\text{Dy}_{30}\text{Zr}_{70}$  respectively.

It is interesting to note that the above phenomenon was previously observed, but the measurements did not extend to a high enough applied field<sup>10, 21</sup>. The true nature of

the shift can be revealed only if the cooling field becomes high enough to shift the loop far enough along the vertical axis.

The  $M$  vs.  $H$  curves display the same form after FC or ZFC. The two curves differ only by a shift along the vertical (magnetization) axis, which remains constant along the hysteresis curve. The model needs to consider a constant magnetization in the direction of the field, which is not influenced by applied fields less than the cooling field to the 10 K measuring temperature. In addition, as the shape does not depend on the prehistory (FC or ZFC), the same phase must be responsible for the hysteresis in both cases. As a third characteristic, the FC hysteresis is always shifted onto the *saturation* hysteresis, i.e. where the FC and ZFC curves become identical.

After ZFC, only the clusters not frozen during cooling contribute to the hysteresis (magnetization) in any given field. The other clusters are frozen in random directions and do not contribute to the measured magnetization (and hysteresis) until the applied field becomes strong enough to re-orient their magnetic moment. Due to interaction between the clusters themselves, and between the clusters and the matrix, the cluster behavior is not reversible and the magnetization is hysteretic<sup>19</sup>. After field cooling, the particles randomly oriented before are now frozen in the direction of the applied field. For field values below the cooling field the direction of their moment does not change, consequently, they do not contribute to the hysteresis. However, as they are all frozen in the same direction, they contribute to the macroscopic magnetization, displaying a constant moment all along the hysteresis, i.e. a shift in the direction of the applied field (Fig. 3). Similarly to ZFC, only the particles not frozen contribute to the hysteresis itself; consequently the shape does not change.



With increasing field, the ZFC magnetization (hysteresis) becomes more significant, as the field is able to re-orient the frozen particles. Consequently, the difference between the field cooled and zero field-cooled hysteresis decreases, and finally disappears, similarly to the susceptibility. The maximum field is sufficient to counterbalance forces resulting from the particle's shape or crystalline anisotropy energy.

Figure 4 (a) shows the difference between the ZFC and FC magnetization for  $\text{Dy}_{70}\text{Zr}_{30}$  at 5K. The  $\Delta M^{\text{FC/ZFC}}$  is defined as  $M^{\text{FC}} - M^{\text{ZFC}}$  at 5K. This curve presents a maximum at 0.25 Tesla ( $90 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ) and falls to  $40 \text{ Am}^2/\text{kg}$  for a minimum cooling field of 0.01 Tesla. At high cooling field, the curve has an asymptotic behavior and  $\Delta M^{\text{FC/ZFC}}$  is zero at the saturation field (2 Tesla). For  $\text{Dy}_{30}\text{Zr}_{70}$ , the  $\Delta M^{\text{FC/ZFC}}$  curve is broader which can be attributed to the size distribution of the clusters and the  $\text{FC}_{\text{MAX}}$  is  $\approx 0.6$  Tesla. The maximum of these curves coincides with the field where the cusp in ZFC susceptibility disappears. Consequently, the ZFC susceptibility cusp vanishes when the applied field is strong enough to flip the cluster moments and destroy the freezing or blocking behavior.

The magnetic entropy change has been calculated by processing field-dependent magnetization data. Figure 5 shows the temperature dependence of the magnetic entropy for  $\text{Dy}_{70}\text{Zr}_{30}$  and  $\text{Dy}_{30}\text{Zr}_{70}$  at 7 Tesla. The temperature where the maximum of  $\Delta S_M$  occurs is practically the same ( $\sim 120\text{K} \pm 5\text{K}$ ) for both alloys, in spite of the large difference in Dy concentration. In "normal" solid solution alloys, this transition temperature monotonically shifts towards decreasing temperatures as the concentration of the moment carrying atoms decreases. In addition,  $\Delta S_M^{\text{max}}(T)$  does not depend on the field, either, unlike in "normal" ferromagnets, where increasing fields shift the transition towards higher values.

The ratio of  $\Delta S_M^{\text{MAX}}$  for the two alloys approximately corresponds to the ratio of the Dy nominal compositions ( $\approx 2.5$ ). It would be interesting to investigate compositions higher than  $x = 70$  or lower than  $x = 30$  of Dy to see how the observed independence of the transition temperature and the approximate linearity of the MCE amplitude extrapolates to high or low Dy concentrations. Another group<sup>22</sup> observed the same  $\Delta S_M$  behavior in the  $\text{Gd}_x\text{Ag}_{100-x}$  system.

The model described above is able to interpret this phenomenon as well. Below  $T_F^{\text{max}}$ , there is at least one frozen cluster; consequently the applied field cannot produce a maximal entropy change, unless it is strong enough to reorient the magnetic moment of ALL particles. On the contrary, just above  $T_F^{\text{max}}$ , all clusters become free and reorient with the field; consequently the variation of the magnetic entropy is able to reach its maximum value. Comparing the low field susceptibility ZFC/FC data and the  $\Delta S_M(T)$  curves, the temperature of  $\Delta S_M^{\text{max}}$  equals  $T_F^{\text{max}}$ , the upper limit of freezing temperatures; an effect observed by Shull<sup>10</sup> as well. This temperature is probably close to the paramagnetic/superparamagnetic transition of the particles (no freezing is possible in the paramagnetic state). Consequently, as long as the particle size is in the correct range for superparamagnetism, this temperature will not depend on the composition.

#### IV. CONCLUSIONS

Based on high field magnetic measurements, we were able to show that the parallel shift of the field-cooled hysteresis results from selective freezing, not from uniaxial anisotropy. The outlined cluster-glass model also explains the insensitivity of the temperature of the maximal magnetic entropy change to the composition. This feature offers a unique possibility for magnetic refrigeration applications. As mentioned before, a refrigerator body consists of a series of alloys which need to obey a predetermined  $\text{MCE}(T_c)$  function. In most systems studied, it is not possible to change MCE and  $T_c$  independently. Consequently, the use of nanocomposite systems would allow for the fine-tuning of the MCE amplitude at a given temperature. More experiments are needed to study how a broader temperature range could be covered using similar alloys of other rare-earth elements or their combinations.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Natural Resources Canada and Ressources naturelles du Québec. The authors are indebted to John Oti (NIST, Boulder, U.S.A) for critical reading of the manuscript and constructive comments.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> R. Chahine and T. K. Bose, Proceedings of the XVIIIth International Congress On Refrigeration, Montreal, 1991, Vol. IV. p. 288.
- <sup>2</sup> J. A. Barclay, Proceedings of the XVIIIth International Congress On Refrigeration, Montreal, 1991, Vol. IV. p. 297.
- <sup>3</sup> K. A. Gschneidner, Jr. and Vitalij K. Pecharsky, Rare Earths: Science, Technology and Applications III, ed. R.G. Bautista, C.O. Bounds, T.W. Ellis and B.T. Kilbourn, (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 209.
- <sup>4</sup> C. Zimm, B. Am. Phys. Soc. , **43**, 605 (1998).
- <sup>5</sup> A. Smaili, R. Chahine, Cryogenics, **37**, 140 (1998).
- <sup>6</sup> Takasu Hashimoto, Proceedings of the XVIIIth International Congress On Refrigeration, Montreal, 1991, Vol. IV. p. 314.
- <sup>7</sup> C. E. Reid, J. A. Barclay, J. Hall and S. Sarangi, J. Alloys and Compounds, 207/208 (1994) 00 366-371.
- <sup>8</sup> R. D. Shull, L. B. Swartzendruber and L. H. Bennett, Proc. 6th Intl. Cryocoolers Conf., ed. G. Green and M. Knox, David David Taylor Res. Cent. Publ. #DTRC -91/002, Annapolis, MD (1991) p231.
- <sup>9</sup> C.L. Chien, in Sciences and Technology of Nanostructured Magnetic Materials, edited by G.C. Hadjipanayis and G.A. Prinz (Plenum Press, New York, 1991), p. 477.
- <sup>10</sup> R.D. Shull, R.D. McMichel, L.J. Swartzendruber, and L.H. Bennett, in Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance to Materials Science, edited by J.L. Dormann and D. Fiorani (Elsevier Science Publishers B.V., 1992), p. 161.
- <sup>11</sup> C. Carpetis, Proceedings of the XVIIIth International Congress On Refrigeration,

Montreal, 1991, Vol. IV. p. 331.

<sup>12</sup> B. D. Cullity: Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, Reading, MA, 1972

<sup>13</sup> A. Marchand, X. Devaux, B. Barbara, P. Mollard, M. Brieu, A. Rousset, Journal of Materials Science, 28 (1993) 2217-2226.

<sup>14</sup> R. D. McMichael, J. J. Richter and R. D. Shull, J. Appl. Phys. **73** (1993) 6946

<sup>15</sup> Metals Handbook, 10<sup>th</sup> Edition, ed. Robert L. Stedfeld, ASM International, Materials Park, OH 1990

<sup>16</sup> J. R. L. de Almeida and D. J. Thouless, J. Phys. A **11**, 983 (1978)

<sup>17</sup> M. El-Hilo and K. O'Grady, IEEE. Trans. Magn. **26** (5), 1807 (1990).

<sup>18</sup> R. W. Chantrell, M. El-Hilo, and K O'Grady. , IEEE. Trans. Magn. **27** (4), 3571 (1991).

<sup>19</sup> W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, and R. E. Rosensweig, Phys. Rev. B **67**, 2721 (1991).

<sup>20</sup> H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, Phys. Rev. Lett. **80**, 177 (1998).

<sup>21</sup> B. Martinez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, and C. Monty, Phys. Rev. Lett. **80**, 181 (1998).

<sup>22</sup> C.D. Fuerst, J.F. Herbst, R.K. Mishra, and R.D. McMichel, J. Appl. Phys. **76** (10), 6301 (1994).

# FIGURE CAPTIONS

FIG. 1. Low field susceptibility (100 Oe) after ZFC (●) and FC (○) process for Dy<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> (a) and Dy<sub>30</sub>Zr<sub>70</sub> (b). Inset : cusp of low field ZFC susceptibility.

FIG. 2. Almeida-Thouless line for Dy<sub>30</sub>Zr<sub>70</sub> (○) and Dy<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> (●).

FIG. 3a. Hysteresis loops for Dy<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> after FC in 0.5 T applied field (○) or after ZFC measured with 0.5 T maximum field (●). The 0.5 T FC loop is shifted against the saturation loop (Δ, FC and ZFC).

FIG. 3b. Hysteresis loops for Dy<sub>30</sub>Zr<sub>70</sub> after FC in 1 T (□) or 2 T (○) applied field or after ZFC measured with 1 T (□) or 2 T (●) maximum field . The low-field FC loops are shifted against the saturation loop (■, FC and ZFC).

FIG. 4.  $\Delta M^{FC/ZFC}$  for Dy<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> (a) and Dy<sub>30</sub>Zr<sub>70</sub> (b) at 5 K.

FIG. 5. Magnetic entropy change for Dy<sub>30</sub>Zr<sub>70</sub> (○) and Dy<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> (●) for 7 Tesla applied field.

## FIGURES

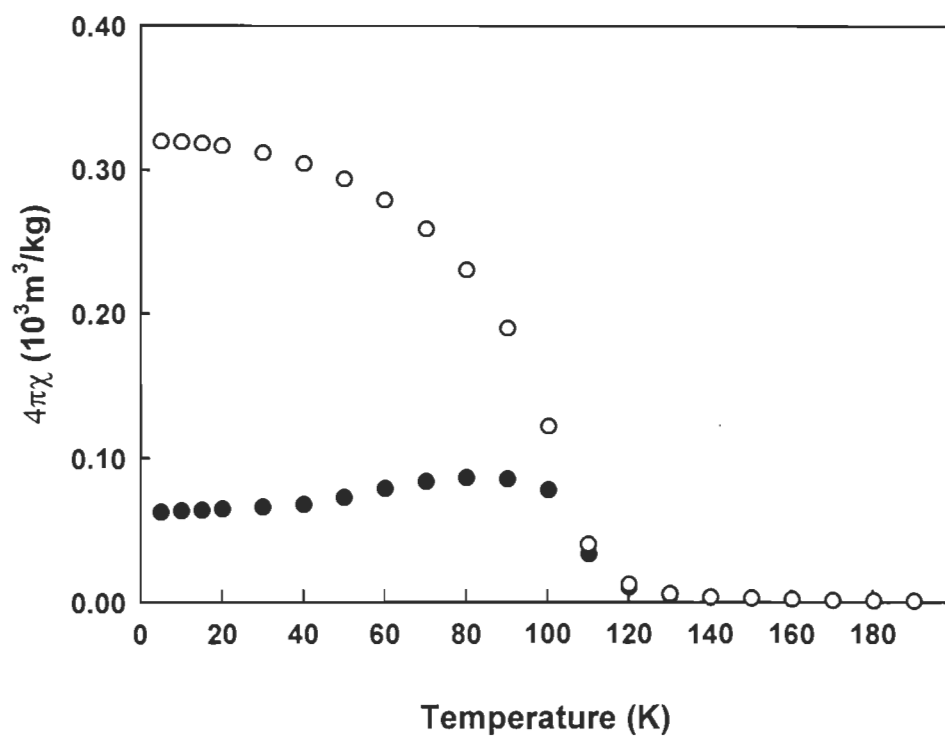


Fig. 1 (a)

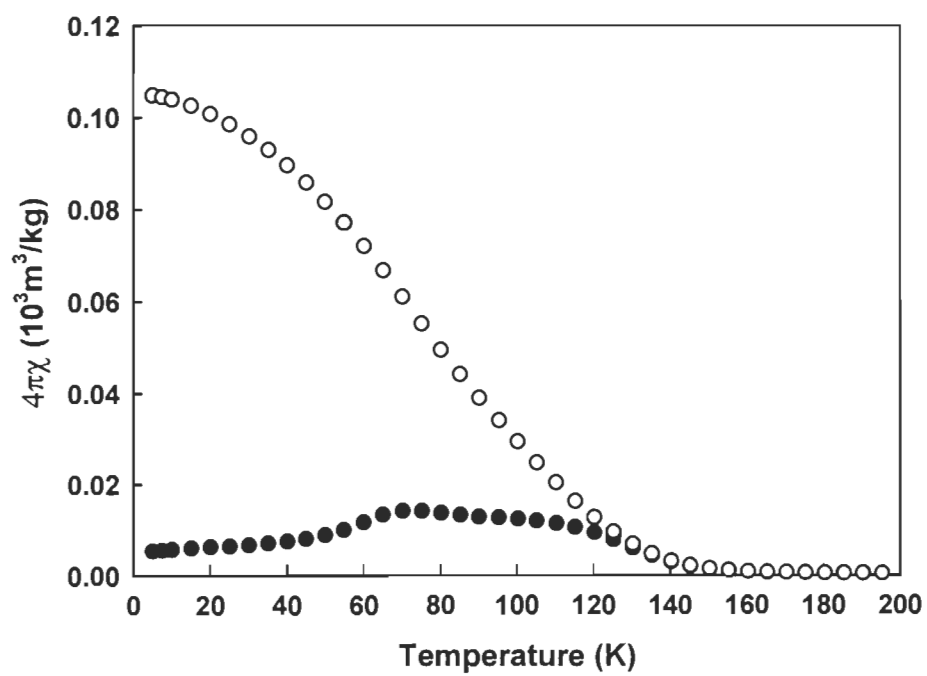


Fig. 1 (b)

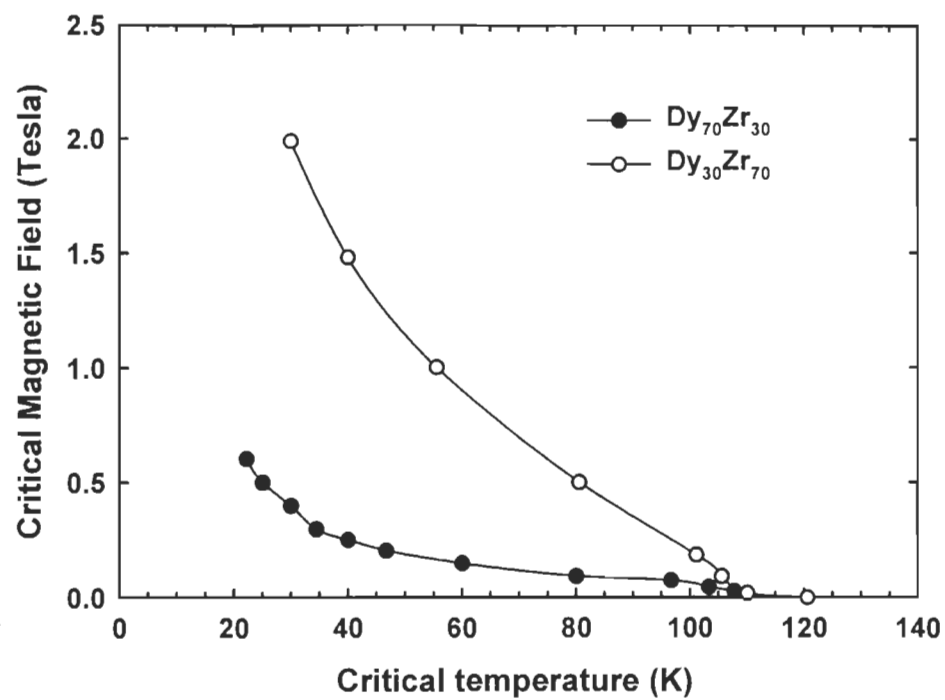


Fig. 2



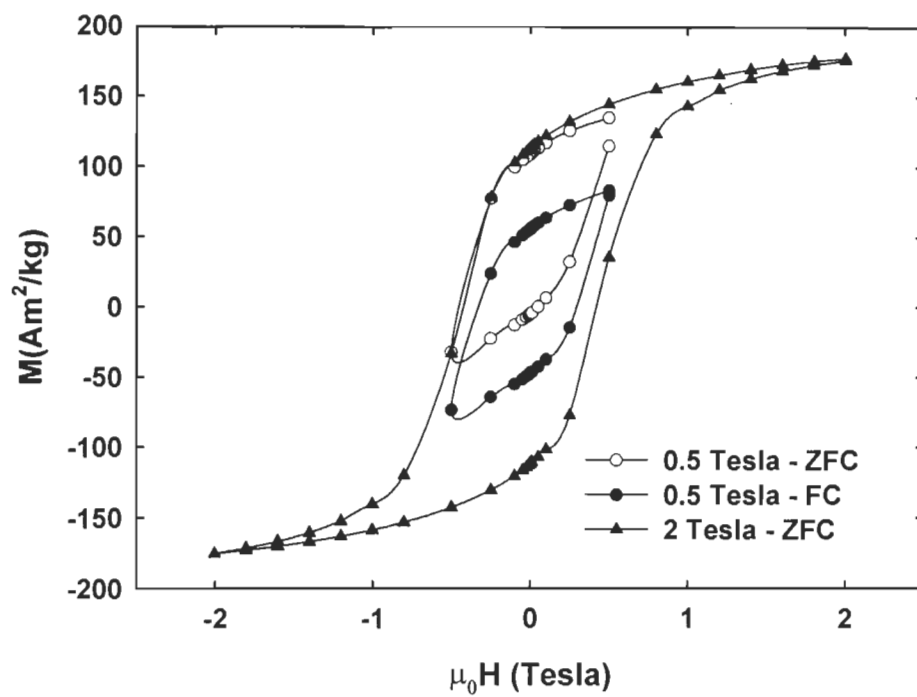


Fig. 3 (a)

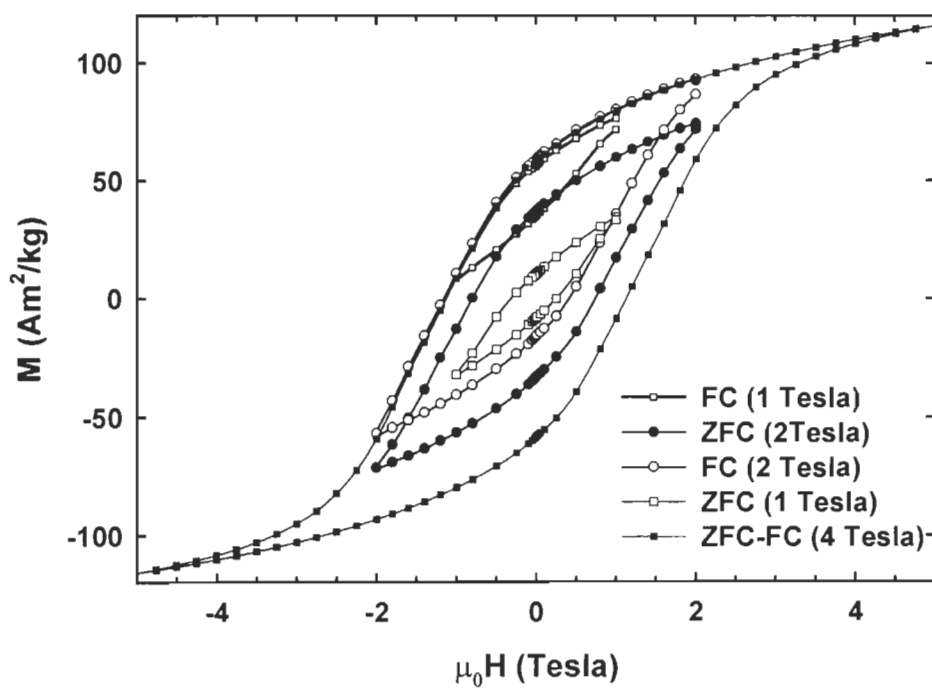


Fig. 3 (b)

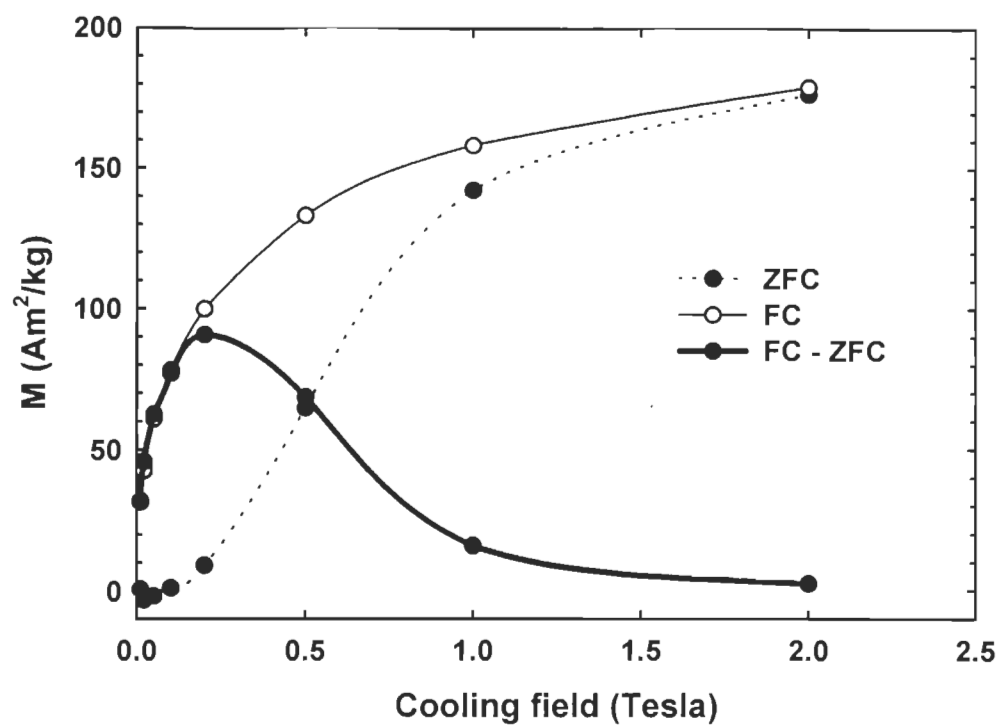


Fig. 4(a)

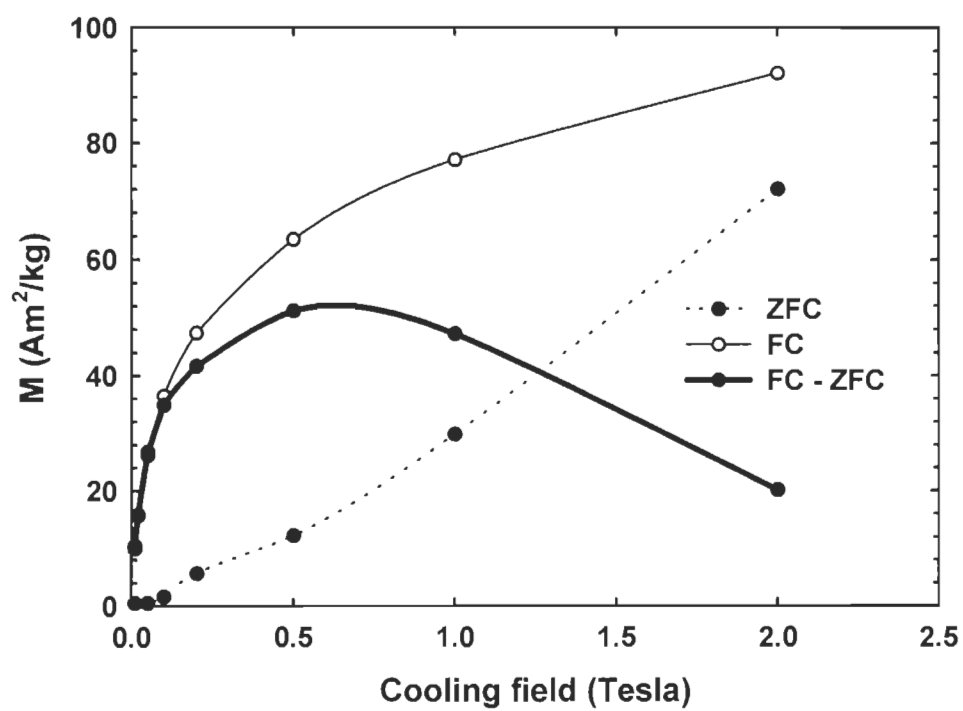


Fig. 4(b)

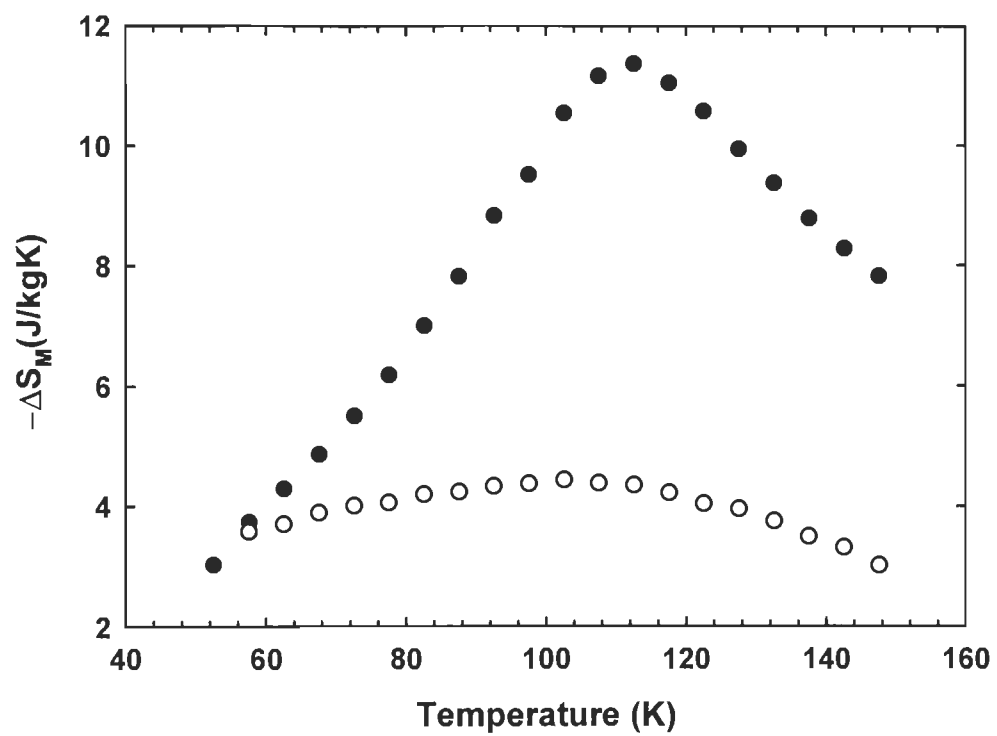


Fig..5

